



Seehn.

159 ⁸₌

Oppler

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Die
Typentheorie
und
die Molekularformeln.

Eine Uebersicht für Studirende der Chemie.

Von

Dr. Theod. Petersen.

Brochirt. Preis 22 Sgr.

Sammlung aller wichtigen
Tabellen, Zahlen und Formeln
für
Chemiker.

Nach den neuesten Fortschritten der Chemie zusammengestellt

von

Dr. Robert Hoffmann

Chemiker der k. k. patr. ökon. Gesellschaft zu Prag.

Preis gebunden 1 Thlr.

Die vorliegende Sammlung enthält in 10 Hauptabschnitten eine grosse Zahl der besten und zuverlässigsten Tabellen zu analytischen Bestimmungen: Gehaltstabellen verschiedener Lösungen nebst Löslichkeitsverhältnissen einiger Salze, Tabellen über die Bier- und Branntweinmaischproben, über Alkohol, Holzgeist und Aether, über Zucker, über das specifische Gewicht starrer und flüssiger Körper, über Schmelze-, Siede- und Gefrierpunkt, über die Volumveränderung durch Temperatur und Mischung, zur Vergleichung des Thermometer, Aräometer, Maasse und Gewichte, nebst einem Anhang, der ausser einigen Tabellen namentlich auch manche Formeln zu häufig vorkommenden Berechnungen enthält. Die Arbeit ist gut und empfehlenswerth und das Werk verdient sowohl von Seiten des theoretischen wie des praktischen Chemikers eine günstige Aufnahme. Man findet in demselben eine Menge Tabellen, welche sonst mühsam in einzelnen Werken und Zeitschriften gesucht werden müssen, und ein vollständiges Sachregister am Schlusse des Werkes erleichtert das Nachschlagen.

Die practischen Arbeiten im chemischen Laboratorium. HANDBUCH

für den Unterricht in der unorganischen Chemie
zum Schulgebrauch an höheren Lehranstalten
sowie namentlich auch
zum Selbststudium.

Von
Dr. Carl Bischoff,
ordentlichem Lehrer am Cölnischen Real-Gymnasium zu Berlin.
Mit 90 in den Text gedruckten Abbildungen.
Preis 1 Thlr. 6 Sgr.

Die chemisch-technischen Mittheilungen

der neuesten Zeit,
ihrem wesentlichen Inhalte nach alphabetisch zusammengestellt

von
Dr. L. Elsner,

Arkanist der Königl. Porzellan-Manufaktur in Berlin.

Erstes Heft: die Jahre 1846—1848. Preis: — Thlr. 22½ Sgr.
(Ist gänzlich vergriffen.)

Zweites „ „ „ 1848—1850. „ — „ 22½ „

Drittes „ „ „ 1850 1852. „ 1 „ 5 „

Viertes „ „ „ 1852—1854. „ 1 „ 6 „

Fünftes „ „ „ 1854—1856. „ 1 „ 7½ „

Sechstes „ „ „ 1856—1857. „ — „ 22½ „

Siebentes „ „ „ 1857—1858. „ — „ 28 „

Achtes „ „ „ 1858—1859. „ — „ 28 „

Alphabetisches Sachregister zu den vorstehenden acht Heften 12½ Sgr.

Neuntes Heft: die Jahre 1859—1860. Preis: 1 Thlr. — Sgr.

Zehntes „ „ „ 1860—1861. „ 1 „ 5 „

Die Buchführung für **Fabrik-Geschäfte.**

Ein neues System,
einfach in seiner Anwendung, doppelt in seinen Leistungen.

Von
C. G. Otto, Fabrik-Director.
Dritte verbesserte Auflage.
In festem Einbände. Preis 24 Sgr.

Handbuch

der

Fabrikation mineralischer Oele

aus

Steinkohlen, Braunkohlen, Holz, Torf, Petroleum

und anderen bituminösen Substanzen,

so wie der Gewinnung

von

künstlichen Farbstoffen des Anilins

und verwandter Producte des Steinkohlentheers.

Von

Dr. Theodor Oppler

technischem Chemiker in Berlin.

Mit 16 in den Text gedruckten Holzschnitten.

BERLIN.

Verlag von Julius Springer.

1862.

Städtische
Bibliothek

61-13k.

Handbuch der Fabrikation mineralischer Öle

Steinkohlen, Braunkohlen, Holz, Torf, Petroleum

und anderen bituminösen Substanzen

so wie der Gewinnung

von

künstlichen Farbstoffen des Anilins

und verwandter Produkte des Steinkohlentheers

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Am 16. in der Zeit des letzten Helveten

Verlag von Julius Springer

BERLIN

Verlag von Julius Springer

Am 16. in der Zeit des letzten Helveten

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Vorrede.

Die fabrikmässige Gewinnung der mineralischen Oele aus den verschiedenen bituminösen Substanzen hat in der neueren Zeit bedeutende Dimensionen angenommen. In der in- und ausländischen, technischen und wissenschaftlichen Literatur findet sich ein reiches Material über diesen Gegenstand, welches den Interessenten schwierig zugänglich ist, da es sich in den verschiedensten Journalen zerstreut vorfindet. Es machte sich daher schon längst das Bedürfniss zu einer kritisch übersichtlichen Zusammenstellung des vorliegenden umfangreichen Materials geltend, eine Aufgabe, deren sich der Verfasser in vorliegendem Werke mit Sorgfalt unterzogen hat. Es sind dabei nicht allein die theoretischen Forschungen berücksichtigt worden, sondern es wird auch dem Fabrikanten ein Buch an die Hand gegeben, welches durch seinen praktischen und übersichtlichen Inhalt ein bequemes Auskunftsmittel über alle die Oelgewinnung betreffenden Fragen gewährt.

Wenn auch dabei vorzugsweise diejenigen Materialien, Apparate und Methoden Aufnahme gefunden, welche in

Deutschland hauptsächlich zur Anwendung gelangen, so hat doch nichtsdestoweniger die ausländische Industrie, soweit sie überhaupt Wichtiges und Interessantes darbietet, nach Verhältniss Aufnahme gefunden. Namentlich wurde dabei besondere Aufmerksamkeit den neuen Entdeckungen mächtiger Petroleumlager in den westlichen und südlichen Staaten der Union Nord-Amerikas, welche vielleicht in Kürze berufen sein dürften, einen bedeutenden Einfluss auf die Production der mineralischen Oele auch in Deutschland auszuüben, gewidmet. Die ersten ausführlichen Mittheilungen darüber wurden im Laufe dieses Jahres durch Abraham Gesner in dessen Abhandlung: „A Practical Treatise on Coal, Petroleum and other distilled oils, New-York“ veröffentlicht. Diese sowohl, wie auch andere schätzenswerthe Angaben über die Gewinnung der Mineralöle im Allgemeinen, sind mit möglichster Vollständigkeit wiedergegeben worden.

Die genannte Industrie ist keineswegs eine abgeschlossene, sondern befindet sich noch immer in fortwährender Entwicklung. Dieser Umstand sowohl, wie die Menge und Beschaffenheit der Destillationsproducte bituminöser Substanzen, brachte es von jeher mit sich, dass dem forschenden und speculativen Chemiker ein weites Feld zu neuen Erfindungen geboten wurde, und es ist daraus erklärlich, wie wenige Jahre genügten, die nur auf Beleuchtungs- und Schmiermaterialien gerichtete Verwerthung der Mineralöle in eine andere Bahn zu lenken.

Die überraschende Entdeckung der künstlichen Theerfarbstoffe bedingte für eine grosse Zahl von Fabriken,

namentlich derjenigen, welche sich mit der Verarbeitung des Steinkoklentheers beschäftigen, ganz neue Prinzipien der Production. Diese gehören aber noch so sehr der Neuzeit an, dass sie wenig in das weitere Publicum gedrungen sind. Aus diesem Grunde und weil die Kenntniss der Farbendarstellung selbst fast unzertrennlich von jenen neuen Grundsätzen der Oelgewinnung ist, glaubte der Verfasser, welchem grade hierin reiche praktische Erfahrungen zur Seite stehen, einen nicht ganz unwesentlichen Dienst geleistet zu haben, wenn er sich einer in sich abgeschlossenen Bearbeitung dieses Gegenstandes unterzogen und dieselbe in dem letzten Kapitel dieses Buches wiedergegeben hat. Der Farbenfabrikant lernt auf diese Weise auf den vorhergehenden Seiten die Natur und die Beschaffenheit seiner Rohmaterialien kennen, während umgekehrt der Oelproducent die nothwendige Kenntniss von der weiteren Verwerthung seiner Producte erlangt. Dem vorliegenden Material gemäss ist dieser Abschnitt des Buches mit möglichster Vollständigkeit behandelt worden.

Was die Anordnung im Allgemeinen anbelangt, so bildet jedes Kapitel einen abgeschlossenen Theil für sich, wodurch dem Leser die Uebersichtlichkeit wesentlich erleichtert wird.

So enthält beispielsweise das 3. Kapitel alle die zur Gewinnung der Oele nothwendigen Apparate, welche durch in den Text gedruckte Holzschnitte veranschaulicht sind. Aus diesem Grunde sind daher bei den späteren Angaben der eigentlichen Arbeitsmethoden, namentlich im 6. Ka-

pitel, die Beschreibungen der Apparate weggelassen; dieselben beschränken sich im letzteren Falle mehr auf den rein chemischen Theil der Operationen.

Hierbei sei noch bemerkt, dass die Maass- und Gewichtsangaben der Originalmittheilungen beibehalten sind, wie z. B. die Gallone zu 4 preuss. Quart und die engl. Tonne zu 20 Ctr., die Temperaturangaben jedoch durchweg nach der hunderttheiligen Scala von Celsius.

Indem ich somit diesen ersten Versuch eines Handbuchs der Mineralöl- und Farbenfabrikation der Oeffentlichkeit übergebe, muss ich dasselbe um so mehr der freundlichen und nachsichtigen Beurtheilung des Lesers empfehlen, als ich mir bewusst bin, diese schwierige und umfangreiche Aufgabe, nur unvollkommen gelöst zu haben. Zur besonderen Befriedigung würde es mir aber gereichen, wenn meine Fachgenossen, im Interesse des Gegenstandes selbst, den Inhalt des Buches einer Correctur nicht unwerth halten möchten.

Berlin, im November 1861.

D. V.

Inhalts-Verzeichniss.

Erstes Kapitel.

Seite

Mineral-ätherische-fette Oele. — Geschichtliches über die Gewinnung der Mineral-Oele; Kenntniss der Alten; Fortschritte bis zur Entdeckung des Leuchtgases; Geschichtliches über die Gasbeleuchtung; weitere Entwicklung der Industrie von Mineral-Oelen. — Organische Körper in höherer Temperatur; Verbrennung; trockene Destillation. — Beschaffenheit der Steinkohlen zur Oelgewinnung; ihre Werthbestimmung. — Ursprung und Bildung der Steinkohle. — Vorkommen und Ausbreitung derselben in Deutschland. — Eintheilung der Steinkohlen. — Chemische Zusammensetzung derselben; Mineralbestandtheile; Elementaranalyse. 1—20

Zweites Kapitel.

Die Boghead-Kohle; Vorkommen; verschiedene Ansichten über das Wesen derselben; Eigenschaften; Elementarzusammensetzung; Producte der trocknen Destillation. — Süd-Boghead-Kohle; Vorkommen; ihre Zusammensetzung; Producte der Destillation. — Braunkohle; Entstehung und Bildung derselben; Verbreitung in Deutschland; elementare Zusammensetzung; Producte der trocknen Destillation; Eintheilung der Braunkohlensorten; Werthbestimmung derselben zur Oelgewinnung; Methoden der technischen Analyse von Braunkohlen in Bezug auf die Producte der Destillation; Erfordernisse der zur Destillation sich eignenden Braunkohlen; Oelausbeute verschiedener Braunkohlen; Tabellen der Elementarzusammensetzung, sowie der Destillationsproducte. — Bituminöse Schiefer; Entstehung und Vorkommen; Eigenschaften; Producte der Destillation. — Torf; Verbreitung und Bildung; die Torfmoore; Eintheilung des Torfes; chemische Zusammensetzung; Producte der trocknen Destillation; — Bitumen von Trinidad, Cuba u. s. w. Vorkommen; Eigenschaften; Oelertrag; bituminöse Mineralien Central- und Süd-Amerikas; Rangoonnaphta; Naphta von Virginien;

— Steinöl-Quellen und Bitumen von Nordamerika; Vorkommen; Alleghany Kohlenfeld; Gewinnung des Petroleums; Geschichtliches; Umfang der Petroleumgewinnung; Entstehung des Petroleums; chemische Zusammensetzung; Tabelle der bituminösen Substanzen, welche sich zur Oelgewinnung am besten eignen. 22—61

Drittes Kapitel.

Beschaffenheit der aus bituminösen Substanzen destillirten Producte und allgemeine Principien bei der trocknen Destillation. — Apparate zur Oelgewinnung. — Schweißöfen oder Meiler. — Die Retorten; horizontale Retorten; dieselben mit continuirlichem Betriebe; Retortenöfen, mit mehr als einer horizontalen Retorte; vertikale Retorten; rotirende Retorten. — Koks-Oefen. — Condensatoren; Condensatoren mit Luft- und Wasserkühlung; Röhrencondensator; cylinderförmiger Condensator mit Flügelwelle und äusserer Kühlung; Condensator mit innerer und äusserer Wasserkühlung. — Blasen. — Kühlschlangen. — Mischgefässe. 62—99

Viertes Kapitel.

Producte der trockenen Destillation von Holz; Holzessig; Holztheer; Kreosot; Picamar; Kapnomor; Eupion; Paraffin; Cedriret; Pittacall; Pyroxanthin. — Producte der trockenen Destillation der Steinkohlen; Allgemeines; der Steinkohlentheer; Eigenschaften; Destillation desselben; Benzol; Nitrobenzol; Toluol; Xylol; Cumol; Cylol; Naphtalin; Nitroverbindungen des Naphtalins; Paraffin; Anthracen; Crysén; Pyren; Carbonsäure; Anilin; Chinolin; oder Leukolin; Picolin; Schlussbemerkungen. — Producte der trockenen Destillation von Braunkohlen; Allgemeines; Braunkohlentheer; Photogen; Mineralöl; Solaröl; Hydrocarbür; Schieferöl; Maschinenschmieröl. — Producte der trockenen Destillation von Torf; Allgemeines; irländische Methode der Torfdestillation; vergleichende Resultate verschiedener Methoden; Verfahren von Vohl; Ausbeute an Oelen aus Torf; Turfol; Schmieröl; Asphalt u. s. w. — Destillationsproducte von Asphalt, Bitumen, Petroleum u. s. w. 100—160

Fünftes Kapitel.

Zusammensetzung animalischer und vegetabilischer Oele; — Sauerstoffgehalt derselben; — Kohlenwasserstofföle; — Homologe Verbindungen; — Typentheorie; — Homologe Reihen; Alkohole, Basen, Kohlenwasserstoffe; — Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften; — Homologe Eigenschaften der mineralischen Oele; — Kohlenstoff; — Koh-

lenoxydgas; — Kohlensäure; — Wasserstoff; — Kohlenwasserstoffe; — Grubengas; — Oelbildendes Gas, Elayl. — Homologe Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers; ebenso von verschiedenen anderen bituminösen Substanzen. 161—171

Sechstes Kapitel.

Reinigung der rohen Kohlenwasserstofföle. — Wirkung der Säuren, Alkalien etc. — Wirkung der Schwefelsäure. — Wirkung der Salpetersäure. — Methoden zur Reinigung der Kohlenwasserstofföle. — Mansfield's Verfahren. — Young's Verfahren. — Wagenmann's Verfahren. — Verfahren von Vohl. — Verfahren von Brooman. — Verfahren von Bodmer. — Verfahren von Barry, ebenso von Brancrost. — Verfahren von Warren de la Rue zur Reinigung des Petroleums. — Schlussbemerkungen. Zusammenstellung der Resultate. 172—190

Siebentes Kapitel.

Gebäude zur Destillation von Kohlen, Petroleum etc. — Methode der Gewinnung und Reinigung der aus Kohlen und anderen bituminösen Substanzen durch Destillation erzeugten Oele, sowie der daraus erhaltenen weiteren Producte. — Kohlen; Bitumen; Retorten; Condensatoren; Recipienten; die Klärung. — Behandlung der rohen Oele. — Destillation mit Wasserdampf. — Continuirliche Destillation — Reinigung der Oele aus Petroleum. — Allgemeine Bemerkungen über die Reinigung der Oele. — Abfallproducte bei der Oelgewinnung; Gas; Koks; Ammoniakwasser; schwefelsaures Ammoniak; Salmiak; Essigsäure; Schwefelsäure; die Laugen; Pech. 191—211

Achtes Kapitel.

Einleitung; Ursprung der Namen; Steinkohlentheerfarben; Anilinfarben etc. Materialien zur Herstellung der künstlichen Farbstoffe; Bedeutung derselben in der Industrie. Ueber die Farbstoffe im Allgemeinen; substantive, adjective Farbstoffe; die künstlichen Farbstoffe in der Wollen- und Seidenfärberei, in der Baumwollenfärberei und Druckerei; die Proteinstoffe. Ueber die theoretischen Untersuchungen der Anilinfarben; Historisches über dieselben. — Die künstlichen Farbstoffe des Steinkohlentheers: 1) Der gelbe Farbstoff, die Pikrinsäure. Darstellung, Eigenschaften, Anwendung und Geschichte desselben. — 2) Die violetten Farbstoffe. Allgemeines über die verschiedenen violetten Farbstoffe; Darstellungsmethode mit chromsaurem Kali; mit übermangansaurem Kali; mit Chlorkalk; mit Kupferoxyd; mit Chlorwasser; mit Blutlaugensalz; mit Mangansuperoxyd; mit salpetersaurem Kupferoxyd; mit Bleisuper-

oxyd. — 3) Dierothenen Farbstoffe. Allgemeines; das Fuchsin, das Azalein oder Rosein, das Anilein. 1. Das Fuchsin. Methode mittelst wasserfreien Zinnchlorid's; mittelst zweifach Chlorkohlenstoffes. Das Azalein (Rosein). Methode mit salpetersauren Quecksilbersalzen; mittelst Bleisuperoxyd's; mit salpetersaurem Bleioxyd; mittelst antimoniger Säure; mit salpetersaurem Antimonoxyd. 3. Das Anilein. Methode mittelst Salpetersäure; mittelst Arsensäure. 4. und 5. Die blauen und grünen Farbstoffe. Blaue und grüne Farbenbildungen durch Behandlung des Anilins mit verschiedenen Agentien. Das Chinolinblau; das Bleu de Paris; das Bleu de Mülhouse. — 6. Die braunen Farbstoffe. — Intensitätsbestimmungen der Farben. 212—278

Erstes Kapitel.

Mineral-ätherische-fette Oele. — Geschichtliches über die Gewinnung der Mineral-Oele; Kenntniss der Alten; Fortschritte bis zur Entdeckung des Leuchtgases; Geschichtliches über die Gasbeleuchtung; weitere Entwicklung der Industrie von Mineral-Oelen. — Organische Körper in höherer Temperatur; Verbrennung; trockene Destillation. — Beschaffenheit der Steinkohlen zur Oelgewinnung; ihre Werthbestimmung. — Ursprung und Bildung der Steinkohle. — Vorkommen und Ausbreitung derselben in Deutschland. — Eintheilung der Steinkohlen. — Chemische Zusammensetzung derselben; Mineralbestandtheile; Elementeranalyse.

In einer Abhandlung, die der Gewinnung und Reinigung von Oelen gewidmet ist, dürfte es angemessen erscheinen, die öligen Substanzen des gesammten Thier- und Pflanzenreichs zum Gegenstande der Betrachtung zu machen. Die vorliegende Schrift soll indessen nur einen beschreibenden Bericht über die mineralischen Oele und die Methode ihrer Gewinnung und Reinigung liefern.

Die Mineral-Oele sind zum Unterschiede von den ätherischen und fetten Oelen besonders dadurch characterisirt, dass sie nicht, wie diese fertige Producte des pflanzlichen Organismus sind, sondern als Zersetzungsproducte organischer Stoffe entweder in bedeutenden Lagern sich in der Natur vorfinden, oder einer künstlichen Bereitungsweise ihre Entstehung verdanken.

Die raschen Fortschritte, welche in dem letzten Jahrzehnt in der Gewinnung von Mineral-Oelen gemacht worden sind, und ihre zunehmende Wichtigkeit als Beleuchtungsmaterialien, sowie für andere mannigfaltige Verwendungen, namentlich in der jüngsten Zeit zu der Darstellung künstlicher Farbstoffe, verleihen ihnen

einen hohen Werth, und räumen ihnen eine bemerkenswerthe Stellung in der Industrie der Neuzeit ein. Zum Verständniss und zur richtigen Würdigung dieses bedeutenden Fabrikationszweiges wird es wesentlich beitragen, wenn wir auf die Entstehung und Verbreitung desselben näher eingehen.

Schon in der frühesten Zeit kannten die Bewohner verschiedenster Theile der Erde, sowohl civilisirte als barbarische Völker, unzweifelhaft jene natürlich vorkommenden aus der Erde fließenden Oele, welche uns als Mineralöle, Naphta, Bitumen, Asphalt u. s. w. bekannt sind. Schon Herodot spricht von dem jetzt noch Bitumen liefernden Brunnen von Zakanthus, dem heutigen Zante; Plutarch beschreibt das Schauspiel eines Sees von brennendem Petroleum in der Nähe von Eckbatana. Die früher an den Altären der Heiden brennenden beständigen Feuer rührten, wie man glaubt, von mineralischem Oele her, welches an der Erdoberfläche sich entzündet hatte. Noch gegenwärtig sind die berühmten heiligen Feuer bei Baku (Provinz Schirwan), welche in einem dem Boden entströmenden Gase ihren Ursprung haben, Gegenstand religiöser Verehrung; die Umgebung der Apeninnen in Italien zu Barigazzo, Bologna, Parma bieten gleiche Naturerscheinungen dar, und auf den Cordilleren, in Ungarn, Griechenland, England und andern Ländern finden sich ähnliche Phänomene. Von besonderer Wichtigkeit ist das Vorkommen solcher Quellen in Amerika, worüber an einem spätern Orte dieses Werkes ausführlicher berichtet wird.

Auch die Geschichte und Kenntniss des Asphalts schreibt sich schon von den ältesten Zeiten her, indem die jüdischen Könige den Asphalt des todten Meeres in Klein-Asien als Bindemittel bei ihren Bauten anwendeten. So waren auch zu Memphis die Erdgeschosse aller Wohnungen, die ziemlich tief in den Boden hineingebaut wurden, um die Feuchtigkeit von allen Theilen fern zu halten, von aussen mit Asphalt überzogen. Nach dem Geschichtsschreiber Diodor, dem Sicilianer, waren die Terrassen der schwebenden Gärten zu Babylon mit Asphalt und darüber befindlicher Gartenerde bedeckt.

Leuchtstoffe wussten die Alten nicht herzustellen. Becher, Leibarzt in München, machte in seiner „Närrischen Weisheit

und weisen Narrheit, 1685“ die ersten zuverlässigen Angaben über die künstliche Gewinnung von Pech, Theer, Oelen, und theilte gleichzeitig die Beobachtung mit, dass Steinkohle bei der Destillation Theer, Koks und eine grosse helle Flamme liefern.*)

Im Jahre 1694 machten Enle Hancock und Portlack Pech, Theer und Oel aus einer Steinart, sowie auch 1761 aus schwarzem Schiefer Oele destillirt, und nach einer Angabe in Lewis's „*materia medica*“ von jenem Jahre zur Heilung bestimmter Krankheiten angewendet wurden.

Schon vor mehr als einem Jahrhundert nahm die Gewinnung von Oelen durch Destillation der Kohlen grössere Verhältnisse an; während die Reinigung der Destillationsproducte, sowie ihre vielseitigere Verwendung in der Industrie nur langsam fortschritt und selbst jetzt noch nicht zum Abschluss gelangt ist. Die Mittheilungen der Royal Society in London, die Philosophical Transactions und viele andere Schriften enthalten eine grosse Anzahl beschreibender Berichte aus jener Zeit über diesen sich mehr und mehr Bahn brechenden wichtigen Industriezweig. Bemerkenswerth sind die Versuche, welche der Graf von Dundonald auf seinem Landsitz Culrons-Abtei im Jahre 1781 machte, um eine Brennmaterialersparniss bei der Koksbereitung zu erzielen, und gleichzeitig die flüchtigen Producte zu gewinnen. Er unterwarf dabei die Kohlen der trockenen Destillation in Koksöfen, ähnlich denen, welche heute noch an einigen Orten denselben Zwecken dienen. In einer Kühlvorrichtung sammelte er die flüchtigen Producte einer Reihe dieser Oefen, wobei sich der Theer in denselben absetzte. Die Brennbarkeit des dabei auftretenden Gases

*) Als Brennmaterial werden die Steinkohlen bei uns erst seit 100 Jahren gebraucht, während die Chinesen nach Angabe des Marco Polo schon zu seiner Zeit (1270) dieselben brannten. In England sollen sie unter Edward I. zuerst in London in Anwendung gekommen sein. Der beim Verbrennen derselben sich entwickelnde dicke Qualm veranlasste das Parlament 1316 um ein Verbot des Gebrauchs der „pestilenzialischen“ Steinkohle zu bitten.

wurde ganz zufällig durch die Arbeiter beobachtet, welche dasselbe des Nachts zur Beleuchtung des Arbeitsraumes benutzten.

Laurent, Reichenbach und Andere unterwarfen die aus den bituminösen Schiefern gewonnenen Theere einer weiteren Destillation, aber erst, nachdem es Selligue gelungen die Oele einiger Massen zu reinigen, erhielten dieselben als Lampen- und Schmieröle für Maschinen eine weitere Verbreitung in Europa. Von jener Zeit an wurde die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Gegenstand gelenkt, und es sind zeitweise viele Verbesserungen in der Reinigung der Kohlenwasserstofföle gemacht worden.

Von bemerkenswerthem Einfluss für diese Industrie war die Entdeckung des Kohlen-Gases (Leucht-Gases), welche eine neue Klasse von Oelen zu der Kenntniss der Chemiker brachte, obwohl die Reinigung jener Oele und ihre nützliche Verwerthung noch immer nur langsam fortschritt. Die Entwicklung der Leuchtgasfabrikation steht in so innigem Zusammenhange mit der Gewinnung der Mineralöle, dass es nicht uninteressant ist, einige Augenblicke dabei zu verweilen.

Die bereits angeführten Beobachtungen und Versuche Becher's, Hancock's und Dundonald's zeigten allerdings das Auftreten eines brennbaren leuchtenden Gases, indessen würde man ihnen mit Unrecht den Ruhm der Entdeckung des Leuchtgases zuschreiben, da der wirkliche Werth einer Entdeckung nicht allein in der Wahrnehmung gewisser Thatsachen, sondern in der Erkenntniss ihrer Anwendung für bestimmte Zwecke beruht.

Bevor noch Dundonald, wie erwähnt, die Brennbarkeit des Kohlengases beobachtete, brachte Dr. Clayton im Jahre 1739 in den Philosophical Transaction die erste zuverlässige Nachricht von der Entdeckung eines brennbaren Gases aus Steinkohlen. Obwohl Dr. Clayton somit der Entdecker des brennbaren Steinkohlengases war, scheint er dennoch keine Idee von der Bedeutung seiner Entdeckung gehabt zu haben. Ziemlich zu gleicher Zeit erhielt auch Hales durch denselben Prozess ein brennbares Gas aus Steinkohlen.

Man glaubte in damaliger Zeit, dass die Entstehung der brennbaren Gase nur eine den Steinkohlen zukommende Eigenthümlichkeit sei. Allein schon im Jahre 1789 beschäftigte sich

der französische Ingenieur Le Bon mit der Darstellung eines Leuchtgases aus Holz. Es gelang ihm sein Haus mittels eines eigenen Apparates, der Thermolampe, zu heizen und gleichzeitig zu beleuchten, war aber nicht im Stande, dabei ein reines gutes Product zu erzielen.

Fast gleichzeitig mit Dundonald machte auch der Bischof Watson sehr viele Versuche mit der Destillation der Steinkohlen; er hat das Verdienst der Erste gewesen zu sein, welcher in seinen Chemical Essays den technischen Character der verschiedenen Producte der Steinkohlen-Destillation festgesetzt hat. Er erwähnte zugleich auch die wichtige Thatsache, dass das aus Kohlen erhaltene Gas nicht bloß seine Brennbarkeit behält, sondern auch noch ein weit helleres Licht gewährt, wenn man es durch Wasser ziehen lässt.

Ungeachtet der Entdeckungen Clayton's und Watson's scheint man doch vor dem Jahre 1792 keinen Versuch gemacht zu haben, Kohlengas als Surrogat für Oel oder Talg zur Beleuchtung zu benutzen.

Der Engländer Murdoch beschäftigte sich schon vom Jahre 1792—1796 in Redruth in Cornwall mit Versuchen über brennbare Gase, die er durch Destillation der Steinkohlen, des Holzes, des Torfes und anderer brennbarer Körper erhielt. Mit Aufbietung grossen Scharfsinns gelang es ihm endlich im Jahre 1798 die Baumwollenspinnerei von Boulton und Watt in Soho bei Birmingham mit Steinkohlen-Leuchtgas zu beleuchten, und erst von dieser Zeit an beginnt die eigentliche Geschichte der Gasbeleuchtung. Murdoch bediente sich eiserner Retorten, und leitete das Gas mittels zinnener oder kupferner Röhren ungefähr 70 Fuss weit. Diese Röhren breiteten sich in verschiedenen Richtungen durch Seitenröhren aus und hatten verschiedene Durchmesser, je nachdem man nämlich verschiedene Mengen Lichtes nöthig hatte. An den Enden derselben hatte man zwei bis drei kreisförmige Löcher angebracht, oder auch concentrische Ringöffnungen zum Durchgange des Gases, wie bei den Argand'schen Lampen.

Seit dem ersten Versuche Murdoch's verstrichen indessen 6 Jahre, ehe es gelang die Kohlengasbeleuchtung in die Praxis einzuführen. Er setzte inzwischen mehrere Jahre lang seine Ver-

suche fort, die neue Beleuchtungsmethode zu verbessern, indem er das Gas Waschungen mit verschiedenen Flüssigkeiten unterwarf, theils um den übeln Geruch desselben zu entfernen, theils um den Theer abzuscheiden. Somit wurde erst 1802 gereinigtes Leuchtgas in oben genannter Fabrik gebrannt. Kurze Zeit später führte Winsor die Gasbeleuchtung an mehreren öffentlichen Orten Londons ein, und auf seine Veranlassung gründete sich daselbst 1807 eine Actiengesellschaft unter der Firma: „The Westminster gas-light and coke oompany.“ Derselbe Winsor führte die Gasbeleuchtung 1815 in Paris ein, während in Deutschland das Steinkohlenleuchtgas erst später und ganz allmählig seine Verbreitung fand.

In dasselbe Jahr (1815) fällt auch die Erfindung der Gasgewinnung aus Oel durch die Mechaniker Gebr. Taylor, welche einen Oelgas-Apparat erbauten und das Coventgarden-Theatre in London damit erleuchteten. Chaussonot construirte im Jahre 1829 einen Apparat, um Leuchtgas aus Harz zu bereiten, welcher der erste in seiner Anwendung brauchbare Apparat dieser Art war, obwohl schon Daniel und Danré vor ihm sich mit diesem Gegenstande, aber ohne Erfolg, beschäftigt hatten.

Reichenbach gebührt das grosse Verdienst, in Folge seiner Entdeckungen wichtige Aufschlüsse über die Destillationsproducte des Holzes, wobei namentlich des Paraffins und Kreosots zu erwähnen, gegeben zu haben.

Eine weittragende Bedeutung erhielt auch die Entdeckung Selligue's in Frankreich und Jobard's in Belgien durch Destillation bituminöser Schiefer Oele zu erzeugen, und wurde demnach diese Industrie der Mineralöle zuerst von Selligue in Frankreich eingeführt. Schon im Jahre 1839 hatte derselbe auf der Pariser Industrie-Ausstellung bituminösen Schiefer, flüssiges Bitumen, Mineralfett (roh und gereinigt) und Mineralwachs (rohes und gereinigtes Paraffin-) ausgestellt.

Die Destillation des Torfes und die Gewinnung verschiedener Producte aus demselben, wie Paraffin u. s. w. wurde 1849 von Reece mit irländischem Torf in dem Laboratorium von Pelouze in Paris zunächst im Kleinen ausgeführt, wobei er sich im wesentlichen der Methode Reichenbach's bediente, welche dieser schon

1830 bei den Producten der Holzdestillation angegeben, nämlich das Paraffin von den Paraffin-Oelen durch Auspressen zu trennen und zu gewinnen.

So weit hatte sich bis zum Jahre 1849 die Industrie dieser Oele in Europa entwickelt.

Der erste erfolgreiche Versuch in Amerika aus Kohlen Oele zu gewinnen, ist von Gessner angestellt worden, welcher bei seinen öffentlichen Vorlesungen auf Prince Edward's Island im August 1846 und später in Halifax auf Neu-Schottland die selben verbrannte. Die später für die Verbesserungen der Darstellungsmethode gelösten Patente wurden an die nordamerikanische Kerosene Gaslicht-Compagnie verkauft und die Oele werden gegenwärtig unter der Benennung Kerosene-Oele in Amerika in den Handel gebracht.*)

Im Jahre 1847 wurden Charles Mansfield zur Verbesserung bei der Bereitung und Reinigung ätherischer Flüssigkeiten und solcher Oele, welche zur Erzeugung künstlichen Lichtes anwendbar sind u. s. w. in England Patente ertheilt.

Mansfield's Operationen scheinen besonders auf den Steinkohlentheer der Gas-Anstalten, aus welchem er Benzol bereitete, gerichtet gewesen zu sein. Er war vielleicht der Erste, welcher Benzol und das aus diesem Kohlenwasserstoff erzeugte atmosphärische Licht einführte, das in seinen Mittheilungen ausführlich beschrieben wird.

James Joung aus Manchester löste am 7. Oct. 1850 in England und später am 23. März 1852 in den Vereinigten Staaten ein Patent Paraffin-Oel oder ein Paraffin enthaltendes Oel und Paraffin aus bituminösen Substanzen zu gewinnen. Dieses Patent wurde der Gegenstand vieler Streitigkeiten und veranlasste Joung die Entscheidung der Gerichte gegen mehrere Oelcompagnien, wegen der Eingriffe in seine angeblichen Rechte in Anspruch zu nehmen. Das Patent bezieht sich auf die Destillation von Kohlen in geschlossenen Gefäßen, und den Grad der zu diesem Zwecke

*) In dem vorliegenden Buche ist die Bezeichnung Kerosene für die Kohlenöle, so weit von Amerika die Rede ist, beibehalten worden.

angewandten Hitze. Die durch Joung's Methode erzeugten Oele stehen indessen an Farbe, Geruch und Erleuchtungsfähigkeit den nach anderer Methodo bereiteten nach.

Die Fortschritte dieser Industrie waren nur langsam und allmählig. Es haben sich viele ausgezeichnete Chemiker mit diesem Gegenstande eingehend beschäftigt, und die Gewinnung auf rationelle Grundlage zurückgeführt, so dass es schwer wird zu entscheiden, wem das grösste Verdienst dabei gebührt. Dennoch ist es nur gerecht zuzugeben, dass durch die in den oben erwähnten Patenten mitgetheilten Thatsachen der Forschungsgeist geweckt, und eine Vermehrung experimentieller Untersuchungen veranlasst wurde. Fast alle Patente der letzteren Zeit umfassen die Hauptzüge früherer Entdeckungen, und einige derselben zeichnen sich durch gänzlichen Mangel an Erfindungsgeist sowie durch unbedeutende Aenderungen, um dadurch den Ansprüchen anderer auszuweichen, aus.

Die Anzahl der verliehenen Patente, nebst den Erfindungen und Verbesserungen bei der Gewinnung und Reinigung der Oele aus Steinkohlen und anderen bituminösen Substanzen beläuft sich seit 1781 auf mehr als 100, und über die Hälfte derselben sind für Retorten, Blasen und weitere mit diesem Industriezweig in Verbindung stehende Apparate ertheilt worden.

Von besonderer Wichtigkeit und vielleicht weittragender Bedeutung für die gesammte Industrie der mineralischen Oele sind die neuesten Entdeckungen in Amerika. Seit der Einführung des Kerosenes als Handelsartikel hat man Kohlendistricte jeder Art durchforscht, und bituminöser Schiefer, sowie verwandte Stoffe wurden Gegenstand grossen Interesses.

Während des letzten Jahres sind in einigen der westlichen Staaten Amerika's zahlreiche Quellen von Petroleum geöffnet und Oele aus ihnen dargestellt worden, welche denen nicht nachstehen, die aus den bisher geschätztesten Kohlenarten gewonnen worden. Eine Beschreibung jener Oele und die besten practischen Methoden ihrer Reinigung wird an einer anderen Stelle dieses Buches folgen. Wenn die Ergiebigkeit oben erwähnter Quellen sich nicht vermindert und auch in Zukunft den gegenwärtigen Ertrag liefert, so werden dieselben auf die Gewinnung von Oelen durch

Destillation von Steinkohlen, bituminösen und verwandten Stoffen einen wesentlichen Einfluss ausüben.

Wie aus der vorhergehenden geschichtlichen Darstellung hervorgeht, sind der Materialien, welche zur Oelgewinnung tauglich sind, sehr viele und mannigfaltige. So weit die jetzigen Entdeckungen reichen, gehören zu den wichtigsten:

Steinkohlen, Braunkohlen, Holz, Torf, bituminöse Schiefer, Asphalt, Erdpech, bituminöser Sand und Thon, Petroleum u. s. w.

Diese Materialien finden im folgenden Capitel ihre ausführliche Beschreibung, nachdem einige Worte über die allgemeinen Principien, auf denen die Gas- und Theergewinnung beruht, vorausgeschickt worden.

Wenn organische Körper bei freiem Zutritt der Luft einer höhern Temperatur ausgesetzt werden, so geht der Verbrennungsprozess mit ihnen vor sich. Je nachdem der zur Verbrennung nöthige Sauerstoff der atmosphärischen Luft in geringer oder genügender Menge vorhanden ist, wird Kohlenstoff als Kohlenoxyd, unverbrannter Kohlenstoff, in Form von Russ, Rauch, oder als Kohlensäure verflüchtigt; der Wasserstoff als Wasser oder Kohlenwasserstoff abgeschieden, und der Stickstoff, wenn solcher vorhanden, in Ammoniakverbindungen verwandelt und mit den übrigen Gasen fortgeführt. Dergestalt sind die Producte der unvollkommenen oder vollkommenen Verbrennung.

Anders verhalten sich aber die organischen Substanzen, wenn sie in geschlossenen Gefässen einer höheren Temperatur ausgesetzt werden. Bei diesem Prozess der sogenannten trockenen Destillation treten ganz neue Zersetzungsproducte auf, und es findet ein viel mannigfaltigerer Austausch der Elemente statt.

Wenn Substanzen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, und dies sind die organischen Substanzen, der trockenen Destillation unterworfen werden, so ist die erste Wirkung die, dass der Sauerstoff sich mit einem Theile des Kohlenstoffs in der Form von Kohlensäure oder mit Wasserstoff als Wasser ausscheidet. Nach der Entfernung des Sauerstoffs verflüchtigen sich Kohlenstoff und Wasserstoff als Kohlenwasserstoffe in den mannigfaltigsten Verbindungen.

Wenn organische Säuren, welche bei der Oelproduction auch auftreten, für sich trocken destillirt werden, so verlieren dieselben Sauerstoff, welcher in Verbindung mit Kohlenstoff und Wasserstoff in der Form von Kohlensäure und Wasser austritt, und werden in neue Säuren verwandelt. Diejenigen Säuren, welche im wasserfreien Zustande drei Atome Sauerstoff enthalten, liefern hierbei stets Kohlenwasserstoffe, und zwar solche, die sich dem Grubengas im Allgemeinen analog verhalten. Werden, um einen speciellen Fall der trocknen Destillation anzuführen, Steinkohlen in einer passenden Retorte, welche mit Condensationsapparat verbunden ist leicht und allmähig erhitzt, so ist das erste Resultat die Verflüchtigung des Wassers in Dampfform, häufig gemischt mit einem leichten, flüchtigen und entzündbaren Kohlenwasserstoff, welcher sich theilweise zu einer spirituösen oder ölarartigen Flüssigkeit condensiren lässt. Auch Kohlensäure verflüchtigt sich mit dem Dämpfen, und wenn die Kohle Stickstoff haltig war, so wird auch Ammoniak unter den Producten sich befinden, wozu indessen nicht aller vorhandene Stickstoff verbraucht wird, sondern auch theilweise stickstoffhaltige Basen, wie Anilin, Methylamin gebildet werden.

Bei zunehmender Hitze wird eine Reihe von Oelen mit verschiedenem specifischem Gewicht verflüchtigt und condensirt, von welchen das leichteste, welches bei der Destillation zuerst übergeht mehr die Beschaffenheit einer ätherartigen Flüssigkeit als eines Oeles hat. Ist endlich die Temperatur auf $350-450^{\circ}$ C. gestiegen, so treten permanente Gase und eine Anzahl dickflüssiger schwerer Oele auf, welche sich von den wasserhaltigen Producten trennen, indem sie sich auf dem Boden des Sammelgefäßes absetzen. Im Verlaufe der ganzen Destillation geht mehr oder weniger Wasser über, welches von dem vorhandenen Wasserstoff und Sauerstoff gebildet wird.

Gewöhnlich geschieht das Ueberdestilliren der Oele bei einer Temperatur unter 350° C. Ein höherer Grad von Hitze entwickelt permanente Gase, welche zum Theil durch Zersetzung der noch in dem Destillationsapparate zurückgebliebenen flüchtigen Oele herrühren.

Ausser den oben erwähnten Elementen enthalten die Kohlen

aber häufig noch Schwefel und andere mineralische Beimengungen, die, indem sie während der Destillation in neue Combinationen eintreten, andere Verbindungen liefern.

In der Retorte bleibt ein Theil des Kohlenstoffs als Graphit oder Koks, vereint mit der Asche zurück, die gewöhnlich aus Kieselerde, Thonerde, Kalk, Magnesia und Eisenoxyd besteht.

Die hier in allgemeinen Umrissen beschriebenen Resultate der trocknen Destillation werden durch die verschiedenen Varietäten der Kohlen, welche angewandt werden, durch den Grad der Hitze, und die Art, wie die flüchtigen Oele verdichtet werden, in hohem Grade modificirt. Die Gestalt der Retorte, das Gewicht oder die Dicke der Schicht des eingefüllten Materials, die Stellung und die Grösse des Abzugsrohres haben grossen Einfluss auf den Oelertrag und die zur Production desselben erforderliche Zeit.

Im Allgemeinen liefern diejenigen Kohlen, welche die grösste Menge flüchtiger Producte mit Ausnahme hygroskopischen Wassers abgeben, auch die grösste Menge Oele, und es werden oft Werthschätzungen derselben durch einfache Prüfung des Gewichtsverlustes in Folge der bei Anwendung einer mässigen Hitze ausgeschiedenen Stoffe ausgeführt. Diese Art der Werthbestimmung kann indessen oft täuschen, da manche Kohlen während ihrer Destillation mehr freien Kohlenstoff (Koks) ausscheiden, als die an Oelproducten in Wirklichkeit ergiebigeren, und weil der in der Kohle ursprünglich enthaltene Schwefel keine öligen Producte, nichtsdestoweniger aber einen Theil der flüchtigen Destillationsproducte liefert. Uebrigens giebt eine derartige Prüfung keinen Aufschluss über die Qualität der Oele.

Einige Varietäten von Kohlen eignen sich ganz besonders zu der Darstellung von Leuchtgas, in diesem Falle sind ihre bemerkenswerthesten Producte durch hohe Temperatur erzeugte leichte und schwere Kohlenwasserstoffe; solche Kohlen liefern indessen nicht immer die meisten Oele.

Es ist aber von der äussersten Wichtigkeit für die Kohlenölfabriken die Qualität und Quantität der Oele zu kennen, welche irgend ein Material zu liefern im Stande ist, und dann besteht immer nur die einzige zuverlässige Prüfung darin, das Material

der trocknen Destillation und dem ganzen Prozess zu unterwerfen, wodurch Kohlenöle gereinigt werden.

Wir werden später Gelegenheit haben zu zeigen, dass Steinkohlen, Kohlenschiefer, Asphalte, Steinöl und andere bituminöse Substanzen nicht ein, zwei oder drei Oele, sondern ganze Reihen homolog zusammengesetzter Verbindungen liefern. Einige Glieder dieser Reihe besitzen ein hohes specifisches Gewicht, andere hingegen ein niedrigeres, und man unterscheidet zwischen schweren und leichten Oelen.

So wird beispielsweise das leichteste Oel Eupion und Benzol, das schwerere, das aus Paraffin ausgepresste, Paraffin-Oel genannt. Das schwerste tritt sogar bei niedriger Temperatur, als fester Körper, wie Paraffin, Naphtalin u. s. w. auf.

Auf die Bilduag und das Auftreten dieser verschiedenen Reihen von Kohlenwasserstoffen übt der bei ihrer Destillation angewandte Hitzegrad, die Art der Condensation, sowie die Methode ihrer Behandlung einen wesentlichen Einfluss aus. Dennoch giebt es kaum zwei Arten von Kohlen, welche selbst bei derselben Methode der Behandlung dieselben Producte liefern. Aus einigen wird viel leichtes, aus andern viel schweres Oel gewonnen, einige scheiden viel Paraffin, andere Naphtalin, Carbol-säure u. s. w. aus, welche stets die Destillation begleiten und von den Fabrikanten im Allgemeinen als verunreinigende Substanzen betrachtet werden. Wenn diese Thatsachen nicht berücksichtigt werden, und demgemäss eine auf chemischen Erfahrungen basirte Behandlung nicht eingeführt wird, so werden nur schlechte Oele erzielt werden.

Die Zahl der zur Gewinnung von Mineralölen verwendbaren bituminösen Substanzen ist durchaus nicht bedeutend; viele von ihnen liefern eine so überwiegende Menge Kreosot oder Karbol-säure, dass ihre Reinigung oft sehr kostspielig wird. Asphalt, Bitumen, bituminöser Schiefer, sowie die Cannelkohlen und wenige Arten Braunkohlen liefern einen genügenden Oelertrag. Eine Tabelle, welche den verschiedenen Werth einer Anzahl jener Substanzen angiebt, findet sich an dem Ende des nächsten Kapitels, und verdienen einige derselben besondere Beachtung.

Die Steinkohle.

Die Steinkohle ist offenbar vegetabilischen Ursprungs und hauptsächlich aus Pflanzen entstanden, die während sehr langen Zeiträumen dem starken Drucke, der langsamen Vermoderung und vielleicht auch der Hitze der damals noch nicht in dem Maasse wie heute abgekühlten Erdrinde ausgesetzt waren. Wie man es sich am häufigsten vorstellt, wurde die in Thälern erblühte üppige Pflanzenvegetation, durch die in Folge von Erdbeben oder Regengüssen übertretenden Meeresfluthen eingesumpft, und durch die sich allmählig absetzenden festen Bestandtheile des Meeres eingeschlossen. Die Bildung der Steinkohle ist dann vermuthlich durch Abscheidung von Sumpfgas, Kohlensäure und Wasser zu erklären, indem man nach Liebig die Zusammensetzung der Holzfaser ($C_{36} H_{22} O_{22}$) durch Verminderung um die Elemente von Sumpfgas ($C_3 H_6$) Kohlensäure ($C_9 O_{18}$) und Wasser ($H_3 O_3$) auf die empirische Formel der Cannelkohle von Lancashire ($C_{24} H_{13} O$) zurückführen kann. Dass diese Abscheidung stattgefunden hat, kann daraus geschlossen werden, dass die Zersetzung noch gegenwärtig fortschreitet. Die bösen oder stickenden Wetter in den Braunkohlen- und die schlagenden Wetter in den Steinkohlengruben sprechen dafür. Es ist daher erklärlich und Liebig hat es direct nachgewiesen, dass sich im Lignit und Braunkohle bei dem Uebergange aus dem vegetabilischen in den fossilen Zustand durch Verlust an Sauerstoff der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff relativ vermehrt.

Es liegt ferner im Gesetze der Entstehung und Bildung, dass je älter die Kohle desto reicher an Kohlenstoff sie auch ist. Daher finden wir den Kohlenstoff reichen Anthrazit im Uebergangsgebirge, während die mehr oder weniger bituminöse Steinkohle der sekundären Formation angehört, und zwar hauptsächlich der sogenannten Steinkohlengruppe, aber auch den jüngeren Gruppen des Keupers und der Jura.

Das Vorkommen und die Ausbreitung der Steinkohle auf der Erde ist eine sehr bedeutende, und Deutschland ist reicher als viele andere Staaten mit diesem Mineral gesegnet.

Die ergiebigsten Steinkohlenlager Deutschlands befinden sich:

- 1) in Preussen an der Saar, am Niederrhein — bei Düren und Aachen —, an der Ruhr und in Schlesien;
- 2) in Sachsen, bei Zwickau und bei Burgk;
- 3) in Oesterreich, vornehmlich in Böhmen.

1. Westdeutschland.

- a) Saargegend (theils zu Preussen, theils zu Baiern gehörig.)

Die Steinkohlengruben der Saar dehnen sich auf einen Flächenraum von 4 Quadratmeilen, von St. Ingbert über Wellersweiler nach Saarlouis aus, fast alle am rechten (preussischen) Ufer der Saar.

Baiern besitzt ein kleines, aber werthvolles Stück des reichen Saarbassins. Unter den bairischen Gruben sind die zu St. Ingbert (östlich von Saarbrücken, dicht an der preussischen Grenze) und zu Mittel-Bexbach (etwas westlicher) die bedeutendsten.

- b) Gegend bei Düren und Aachen (Inde und Wormreviere.)

Zwischen Trier und Coblenz, am rechten Moselufer zu Velzenz und der Eifel.

Weiter westlich sind ergiebige Kohlenwerke des Jadereviers bei Düren und Eschweiler und des Wormreviers bei Aachen.

- c) Ruhrgegend.

Sie besitzt eins der ausgedehntesten und reichsten Steinkohlenbecken, und es übertrifft das bis jetzt aufgeschlossene Ruhrer Becken ganz Belgien an Kohlenreichthum. Hierzu gehören der Märkische Bergamtsbezirk im Reg.-Bez. Arnsberg und der Essen-Werdensche im Reg.-Bez. Düsseldorf.

- d) Ibbenbüren und Minden, im nordwestlichen Theile Westphalens.

2. Norddeutschland.

- a) Preuss. Prov. Sachsen (Sachsen-Thüringen).

Im Reg.-Bez. Merseburg (Bergamts-Bez. Eisleben) nordwestlich von Halle, Steinkohlenlager zu Löbejün und zu Wettin an der Saale.

- b) Schlesien.

Die bedeutendsten Kohlenwerke Schlesiens kommen am rechten Ufer der obern Oder zwischen Gleiwitz und der polnischen Grenze vor.

c) Königreich Sachsen.

Das Hauptkohlenbecken befindet sich am nördlichen Fusse des Erzgebirges bei Zwickau im Thale der Mulde, von wo es sich bis Chemnitz, Hohenstein und Stolberg erstreckt.

Das zweitgrosse Steinkohlenbecken Sachsens liegt im Plauenschen Grunde in südwestl. Richtung (von Possendorf bis Kreischa). Alsdann zu Burgk, Potschappel und Gittersee.

d) Von übrigen Staaten Norddeutschlands befindet sich ein bedeutendes Steinkohlenlager des Thüringer Waldes im Meiningischen bei Neuhaus unweit Sonnenberg, dicht an der bairischen Grenze.

Kurhessen besitzt am Deister und Süntel (Zweige des Harz- und Wesergebirges) ein ausgedehntes Kohlenflötz.

Hannover am südlichen Theile des Deister bis nach Osna-brück hin.

Braunschweig zu Jennstadt, Elze, Hilse, Jhdte.

3. und 4. Süd- und Ostdeutschland.

a) Oesterreich.

Böhmen hat die reichsten und ausgedehntesten Kohlenab-lagerungen im Westen am Fusse des Erzgebirges und Böhmer Waldes, in der Mitte des Landes und im Nordosten am Fusse der Sudeten. Die mächtigsten Kohlenfelder liegen im westlichen Böhmen, unweit der Mündung der Moldau in die Elbe; sie gehören zu den grössten des europäischen Continents, sind aber erst in ihren obersten Flötzen eröffnet.

Mähren im südlichen Theile zu Rossitz, Oslawan, Zbeschau, Neudorf, zu Boskowitz (im Brünner Kreis) und zu Mährisch-Krumau oder Gromau (im Znaymer Kreis).

Oesterreich-Schlesien, nahe an der preussischen Grenze im Teschener Bezirk.

Ungarn. Bei Fünfkircken zwischen Pesth und Semlin am rechten Donauufer, bei Reschiza (nordöstlich von Orawicza).

Oesterreich unter der Ems oder Nieder-Oesterreich zu Waidhofen (an der Ibb) zu Lilienfeld, Grossau u. s. w.

Oesterreich ob der Ems oder Ober-Oesterreich bei Laufen und Wildshut an der Salzach.

Tyrol. Im Innsbrucker Kreis im Unter-Innthal bei Kufstein (sehr gute Pechkohle).

Steiermark, das Köflacher Kohlenflötz.

Kärnthen, in der Nähe von Prevaly.

b) Baiern besitzt sein bedeutendstes Steinkohlenlager in Rheinbaiern.

c) Baden ein mächtiges Lager am Ausgang des Kinzigthales, zu Berghaupten unfern Offenbach.

Man kann behaupten, dass keine Kohle in quantitativer Zusammensetzung der andern gleicht. Nicht nur die Kohlen verschiedener Lager sind verschieden, sondern sogar die Kohlen derselben Lagerung und bisweilen auch die derselben Schichten, wie es ja auch nach der vorher angeführten Entstehungsweise derselben nicht anders zu erwarten ist. Es lassen sich aber dennoch die Steinkohlen von verschiedenen Gesichtspunkten aus eintheilen, und für den Zweck, dem sie dienen sollen charakterisiren.

Eine ältere Eintheilung ist die in

Backkohle (caking coal),

Splintkohle (splint coal), auch harte Kohle,

Kirschenkohle (cherry coal),

Cannel-, Pech- oder Parrotkohle (candle coal, parrot coal).

Die Backkohle ist grauschwarz, mässig fest, hat unebenen Bruch und zeigt fettartigen bis sammtähnlichen Glanz. Die weniger bituminöse Backkohle zerfällt beim Erhitzen in kleinere Stücke, die bei stärkerem Erhitzen zusammensintern, die bitumenreichere Kohle erweicht beim Erhitzen durch die ganze Masse und hinterlässt eine blasige Kohle (Koks). Beim Erhitzen an der Luft giebt sie eine lange gelbe Flamme. Der Wasserstoff waltet bedeutend über den Sauerstoff vor. Kohlenwasserstoffgehalt liegt zwischen 50 bis 86%. Sie ist wenig schwefelhaltig.

Splintkohle. Braun- bis tiefschwarz, hat Harzglanz, zeigt einen splittrigen Querbruch, einen unebenen Hauptbruch, entzündet sich schwerer als die Backkohle, brennt aber erst entzündet mit lebhafter Flamme unter starker Wärme-Entwicklung.

Kirschenkohle, der Backkohle ähnlich, aber glänzender,

entzündet sich leicht, und giebt ein lebhaftes Feuer mit heller gelber Flamme.

Cannelkohle. Grau bis pechschwarz, zuweilen matt, zuweilen harzartig glänzend, hat einen muschligen oder flachschiefrigen Bruch, feste und gleichmässige Textur und brennt, an der Luft erhitzt, leicht und mit gelber schöner Flamme.

Karsten hat die Kohlen nach ihrem Verhalten in der Hitze eingetheilt, und diese Eintheilung ist die in Deutschland allgemein verbreitete. Er theilt die Steinkohlen ein in:

Backkohlen,

Sinterkohlen,

Sandkohlen.

Die Backkohle wird beim Erhitzen ganz weich, schwillt während des Brennens zu einer halbflüssigen schäumigen Masse auf, und giebt eine zusammengebackne mehr oder weniger poröse bis blasige Kohle. Hierhin gehört die caking-coal der Engländer.

Sinterkohle wird beim Erhitzen nur wenig weich, so dass die einzelnen Stücke äusserlich zusammensintern, ohne die Form ganz zu verändern. Sie bläht sich nicht auf und giebt eine dichte, nicht poröse Masse. Hierher gehört die bitumenärmere Backkohle, und namentlich die Kirschenkohle. Der Gehalt an Wasserstoff steht gegen den des Sauerstoffs zurück, der Kohlenstoff ist mehr vorwaltend, 52 bis 95 $\frac{0}{100}$.

Sandkohle zerfällt beim Erhitzen ohne weich zu werden. Sie giebt bei dem Brennen nur wenig Flamme und hinterlässt eine pulvrige Kohle. In diese Klasse gehört die Splintkohle, dann der Anthrazit.

Letztere Eintheilung der Steinkohlen ist um so tiefer begründet, als das Verhalten in der Hitze im engsten Zusammenhang mit der elementaren Zusammensetzung steht, und namentlich mit der absoluten Menge des Wasserstoffs und der relativen Menge des Sauerstoffgehaltes. Erfahrungsmässig muss eine Backkohle mindestens 3 $\frac{0}{100}$ Wasserstoff enthalten, und der Sauerstoff darf nicht mehr, als höchstens das vierfache betragen. Sinterkohle hat einen sehr verschiedenen Wasserstoffgehalt; ist dieser Gehalt höher als 1,5 $\frac{0}{100}$ so muss der Sauerstoffgehalt wenigstens das 5 $\frac{1}{2}$ fache des Wasserstoffs betragen. Bei der Sandkohle ist

der absolute Wasserstoffgehalt gering und das Gewichtsverhältniss zwischen ihm und dem Sauerstoff nähert sich den Zahlen 1:8.

Im Allgemeinen kann man annehmen, dass die Steinkohle um so schmelzbarer ist, je grösser der Wasserstoffüberschuss über den zur Wasserbildung mit dem in den Kohlen vorhandenen Sauerstoff nöthigen Wasserstoff ist. Die Backkohle ist daher schmelzbarer als Sinter- und Sandkohle, und die Sinterkohle wird immer unschmelzbarer, je mehr sich der Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt den gleichen Aequivalentmengen nähert.

Von der Schmelzbarkeit oder besser von dem Wasserstoffüberschuss hängt aber auch die Brauchbarkeit der Kohle zur Gas- resp. Theerbereitung ab. Sinter- und Sandkohlen sind zur Gasbereitung nicht tauglich; sie haben ihren Werth meist als Brennmaterial.

Was die speciellere chemische Zusammensetzung der Steinkohlen anbelangt, so bestehen dieselben hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Der Gehalt an Kohlenstoff liegt zwischen 74 und 97 $\frac{0}{0}$. Kohlen mit mehr als 90 $\frac{0}{0}$ Kohlenstoffgehalt heissen Anthracite. Der Wasserstoff schwankt zwischen 4,5 und 5,6 $\frac{0}{0}$; bei den Anthraciten ist er niedriger als 4 $\frac{0}{0}$. Der Sauerstoffgehalt beträgt zuweilen weniger als 5 $\frac{0}{0}$, steigt aber selbst über 20 $\frac{0}{0}$.

Nach Bischof kommen in den Steinkohlen auf 100 Aeq. Kohlenstoff, 40 Aeq. Wasserstoff und 11 Aeq. Sauerstoff, d. h. 82,3 Gewichtstheile Kohlenstoff, 5,5 Gewichtstheile Wasserstoff, und 12,2 Gewichtstheile Sauerstoff.

Nach Playfair kommen auf 100 Aeq. Kohlenstoff, 37 Aeq. Wasserstoff und 7 Aeq. Sauerstoff, d. h. 86,5 Gewichtstheile Kohlenstoff, 5,4 Gewichtstheile Wasserstoff und 8,1 Gewichtstheil Sauerstoff.

Ausserdem enthalten die Steinkohlen Stickstoff, Schwefel, vorzugsweise als Schwefelkies und eine sehr wechselnde Menge Aschenbestandtheile, zwischen 1 und 40 $\frac{0}{0}$ variirend. Gute Steinkohlen lassen nur 5—10 $\frac{0}{0}$ Asche. Diese Asche besteht aus Thon, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, spurweise Alkalien, Schwefelsäure, Phosphorsäure.

Folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der Elementarbestandtheile der Steinkohlen verschiedener Länder:

Elementarzusammensetzung verschiedener Steinkohlen.

In 100 Theilen sind enthalten:

Fundort und Namen der Kohlen.	Specificsches Gewicht	Kohlen- stoff	Wasser- stoff	Stickstoff	Sauer- stoff	Schwefel	Asche	Koks
Englische Kohlen.								
Newcastle Backkohle . . .	1,27	81,4	5,8	2,0	7,9	0,7	2,0	66,7
Wigan Cannelkohle	1,27	80,1	5,5	2,1	8,1	1,5	2,7	60,3
Anthracit von Wales . . .	1,39	90,4	3,3	0,8	3,0	0,9	1,6	92,1
Splintkohle, Glasgow . . .	1,31	82,1	6,4	—	10,4	—	1,1	—
Parrotkohle, Edinburg . .	1,32	67,0	5,4	—	12,6	—	14,6	—
Cherrykohle, Newcastle . .	1,26	84,0	5,0	—	8,8	—	1,7	—
Cherrykohle, Glasgow . . .	1,28	80,6	5,4	—	12,4	—	1,4	—
Preussische Kohlen.								
Wettiner Revier, Löbejüner Grube, Oberflötz	—	81,9	3,7	—	3,6	—	10,8	—
Waldenburger Revier, Segen Gottes Grube, älter. Flötz	—	82,0	5,2	—	10,2	—	2,5	—
Oberschlesisches Revier, Kö- nigsgrube, Gerhard Flötz	—	79,5	4,8	—	12,9	—	2,6	—
Saarbrücker Revier. James Grube, Flötz Grosskohl .	—	89,5	4,2	—	4,0	—	2,2	—
Worms Revier bei Aachen, Alte Grube, Flötz Gross- Langenberg	—	90,4	4,0	—	4,1	—	1,4	—
Bergamtrevier Essen, Zeche Hundsnocken, Flötz Hitz- berg	—	88,2	3,8	—	3,7	—	4,2	—
Bergamtsrev. Bochum, Zeche Laura bei Minden . . .	—	74,8	4,3	—	8,8	—	12,1	—

Elementarzusammensetzung verschiedener Steinkohlen.

In 100 Theilen sind enthalten:

Fundort und Namen der Kohlen.	Specifices Gewicht	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Schwefel	Asche	Kohle	Wasser
Steinkohlen aus Sachsen.									
Zwickau, Russkohle vom Bürgerschacht . . .	—	82,1	5,3	0,6	10,4	0,3	1,1	—	8,0
Zwickau, Pechkohle vom Auroraschacht . . .	—	73,8	4,7	0,6	14,1	0,5	6,2	—	6,0
Italienische Stein- kohlen.									
Fette Kohle vom Monte Bomboli	—	76,5	4,8	0,9	13,0	—	4,7	61,0	—
Belgische Kohlen.									
Bellevue, Mons	—	86,4	4,4	—	6,0	—	3,1	79,9	—
Sars les Moulins, Charle- roi	—	88,7	4,2	—	5,2	—	1,8	85,3	—
Französ. Kohlen.									
Bonnepart. Toussaint Flötz. Valenciennes	—	90,5	3,6	—	2,7	—	3,1	92,9	—
Céral, Dep. Aveyron .	1,29	74,8	4,7	—	9,6	—	11,8	—	—
Ungarische Kohlen.									
Baranganer Comitatz, Fett-Backkohle von der Michaelisgrube bei Vassas	1,29	88,7	5,0	—	6,2	—	2,9	76,8	—
Kraosoër Comitatz (Ba- nat) Sandkohle aus Emiliagrube	1,36	78,4	3,9	—	17,7	10,7	1,5	70,6	7,3

Zweites Kapitel.

Die Boghead-Kohle; Vorkommen; verschiedene Ansichten über das Wesen derselben; Eigenschaften; Elementarzusammensetzung; Produkte der trocknen Destillation. — Süd-Boghead-Kohle; Vorkommen; ihre Zusammensetzung; Produkte der Destillation. — Braunkohle; Entstehung und Bildung derselben; Verbreitung in Deutschland; elementare Zusammensetzung; Produkte der trocknen Destillation; Eintheilung der Braunkohlensorten; Werthbestimmung derselben zur Oelgewinnung; Methoden der technischen Analyse von Braunkohlen in Bezug auf die Produkte der Destillation; Erfordernisse der zur Destillation sich eignenden Braunkohlen; Oelausbeute verschiedener Braunkohlen; Tabellen der Elementarzusammensetzung, sowie der Destillationsprodukte. — Bituminöse Schiefer; Entstehung und Vorkommen; Eigenschaften; Produkte der Destillation. — Torf; Verbreitung und Bildung; die Torfmoore; Eintheilung des Torfes; Chemische Zusammensetzung; Produkte der trocknen Destillation; — Bitumen von Trinidad, Cuba u. s. w. Vorkommen; Eigenschaften; Oelertrag; bituminöse Mineralien Central- und Süd-Amerikas; Rangoonnaphta; Naphta von Virginien; — Stein-Oelquellen und Bitumen von Nordamerika; Vorkommen; Alleghany Kohlenfeld; Gewinnung des Petroleums; Geschichtliches; Umfang der Petroleumgewinnung; Entstehung des Petroleums; chemische Zusammensetzung; Tabelle der bituminösen Substanzen, welche sich zur Oelgewinnung am besten eignen.

Boghead-Kohle.

(Torbane-Hillekohle, auch Boghead-Parrot-Cannel-coal, bituminöser Thon.)

Dieses eigenthümliche Mineral kommt in Torbanehille bei Bathgate, Sinlithgowshire in dem kohlenstoffhaltigem Kalkstein des Frith of Forth in Schottland vor, und bildet ein Flötz von nicht geringer Mächtigkeit. Es ist das Material, aus welchem Mr. Joung neben andern Producten Paraffinöl und Paraffin gewonnen hat. Es ist massenhaft nach den Vereinigten

Staaten verschifft und in New-York und Boston zur Gewinnung von Beleuchtungsölen verwendet worden. Während des Jahres 1859 führte die nordamerikanische Kerosene-Gaslicht-Compagnie 20,000 Tonnen dieses Materials ein, um ihre Anstalten in Hentown-Creek auf Long-Island damit zu versehen, zu einem durchschnittlichen Kostenpreise von 18 Dollar pr. Tonne. In Folge der Entdeckung zahlreicher Lager von Cannelkohlen in den westlichen Staaten dieses Landes und wohlfeilerer Substanzen zur Production von Oelen wird die Einfuhr des Minerals von Torbane Hill ohne Zweifel nicht mehr fortgesetzt werden.

Obgleich dieses Mineral wenige von den charakteristischen Eigenschaften der echten Kohle besitzt, so ist ihm dennoch die Bezeichnung Kohle beigelegt worden. Es wurde dies auch die Veranlassung zu langwierigen und kostspieligen Prozessen, welche im Sommer 1853 in Edinburg verhandelt wurden. Der streitige Punkt drehte sich um die Frage, ob das Torbanhill-Mineral Kohle sei, oder ein bituminöser Thon. Chapman, Hugh Miller, Wilson erklärten sich für bituminösen Schiefer oder Thon, während Graham, Stenhouse, Hofmann und viele andere es als Kohle bezeichneten, wofür namentlich das bei der Destillation erhaltene Benzol, als charakteristischer Beweis dafür beigebracht wurde. Indessen gelang es Geuther in einer eingehenden Untersuchung der Destillationsproducte nicht, Benzol zu erhalten.

Auch in Frankfurt a. M. wurde die mineralogische Classification der gerichtlichen Entscheidung anheim gegeben, in Folge dessen eine von der Zollvereinsdirektion zusammenberufene Commission sich für bituminösen Schiefer und nicht für Kohle entschied. Göppert ist der Ansicht, dass diese Substanz keine wahre Steinkohle sei, sondern nur als Brandschiefer, bituminöser oder Kohlenschiefer bezeichnet werden könne. Sie hinterlässt 25—30% Asche, zeigt ferner keinen schwarzen Strich, wie die Steinkohle, sondern einen graubraunen. Diese Schiefer mit braunem Strich und noch braungefärbten Pflanzenresten verhalten sich zu der wahren durch und durch schwarzen Steinkohle, wie die sogenannte Röst- oder Rothkohle (*charbon roux*) zur schwarzen Holzkohle. Jene Schiefer sind die Producte einer unvollkommenen

Verkohlung auf nassem Wege, wie die Rothkohle ein Product unvollkommener Verkohlung auf trockenem Wege; beide sind also keine wirkliche Kohle, beide aber reicher an Wasserstoff als wirkliche Holz- und Steinkohle, daher bei gleichem Gewicht von verbrennlicher Substanz mehr geeignet zur Erzeugung von brennbaren Gasen,*) demnach auch Oelen, als die letzteren.

Was den Ausgang des Prozesses betrifft, so verglichen sich die streitenden Parteien und die Benennung Kohle wurde anzuwenden gestattet, obgleich das Bitumen des Sees von Trinidad ein gleiches Recht zu jener Benennung hat.

Die Bogheadkohle gehört zu den schätzbarsten Mineralien für die Oelgewinnung. Sie hat einen unebenen Bruch, ist von erdiger Farbe, und brennt mit einer langen, leuchtenden, russen- den Flamme, wobei sie nicht schmilzt und ihre Form unverändert beibehält. Sie färbt die Finger nicht, haftet an der Zunge und hat den eigenthümlichen Thongeruch.

Ihr specifisches Gewicht schwankt zwischen 1,155 und 1,260, im Durchschnitt 1,189.

Sie liefert bei der Destillation 13,000 Kubikfuss Gas**) von spec. Gew. 0,775 pr. Tonne. Da sie nur Spuren von Stickstoff enthält, so ist das Auftreten von Ammoniak auch nur gering.

Aus vier Versuchen gingen im Durchschnitt folgende Resultate hervor:

Flüchtige Stoffe	70,10 $\frac{0}{0}$,
Kohlenstoff im Koks . .	10,30 $\frac{0}{0}$,
Asche	19,60 $\frac{0}{0}$.

Die Tonne Kohlen in gewöhnlichen Retorten destillirt, giebt 120 Gallonen rohes Oel, wovon 65 sich zu Lampenöl verarbeiten lassen, 7 Gallonen Paraffinöl, und 12 Pfd. reines Paraffin. Der Koks ist werthlos und die Asche besteht hauptsächlich aus Kiesel- erde und Thonerde. Bei dem Preise von 11 Dollars pr. Tonne berechnen sich die Kosten des Oels auf 63 Cents pr. Gallone.

*) Weil die Bogheadkohle sich vorzüglich zur Leuchtgasfabrikation eignet, wird sie häufig mit der Cannelkohle für identisch gehalten.

**) Die beste Cannelkohle liefert pr. Tonne (20 Ctn.) 11—12,000 Cubikfuss Gas.

Analysen der Bogheadkohle.

In 100 Theilen:

	Kohlen- stoff	Wasser- stoff	Stickstoff	Sauerstoff	Schwefel	Wasser	Asche	Kiesel- erde	Thon- erde	Eisen- oxyd
Nach Matter	60,905	9,185	0,780	4,385	0,32	0,395	24,13	in 100 Theilen		
„ Frankland	65,34	9,12	0,71	5,46	0,15	0,54	18,68	Asche		
„ Penny bei 100° ge- trockneter										
Kohle . .	63,936	8,858	0,962	4,702	0,320	0,54	21,222			
„ Abzug der Asche . .	81,159	11,245	1,221	5,969	0,406		27,5-21,4			
„ Trail . .							u. 15,9			
„ Geuther .							26			
„ Herapath								56,0	43,52	0,35
„ Erdmann								57,2	35,3	7,8
„ Geuther .								48,5	39,1	12,4

In der Bogheadkohle finden sich nicht selten Abdrücke von *Stigmaria ficoides* und Knollen von Sphärosiderit. Sie enthält nur eine geringe Menge hygroskopischen Wassers.

Geuther erhielt bei der trocknen Destillation bei 400 und 500 ° C. nur hygroskopisches Wasser, bei höherer Temperatur ein ziemlich flüchtiges farbloses Oel, dann bei einer der schwachen Rothglühhitze nahen Temperatur ein schweres, braunes, öliges Destillat. Bei vollständiger Rothgluth entwickelte sich ein gelber Dampf, der in der Vorlage zu einem dunkelbraunen schwerflüssigen Oele condensirt wurde, das später eine krystallisirbare Substanz absetzte.

Im Ganzen erhielt er von 100 Theilen Mineral 43,2 p. C. flüss. Destillat, 42,0 p. C. Rückstand und 14,8 p. C. Gas.

Er fand nur wenig Phenol, kein Benzol, kein Naphtalin, sondern andere mit dem Leuchtgas polymere Körper, während die Steinkohlen viel Benzol, Phenol und Naphtalin geben.

S ü d - B o g h e a d - K o h l e .

In der Nähe von Poole in England kommt eine besondere Art Schiefer vor, die sogenannte Süd-Boghead-Kohle. Es sind darin reiche Ueberreste von Fischen und Crustaceen enthalten.

Sie giebt 42 % flüchtige Stoffe und ist daher schon vielfach Gegenstand des Versuches der Oelproducenten geworden; aber die aus diesem Mineral bereiteten Oele enthalten eine grössere Anzahl Aequivalente Kohlenstoff, als jene aus Kohlen, woher es auch kommt dass sie mit stark russender Flamme brennen.

Es scheint, dass die organischen Bestandtheile dieses Schiefers von Fischen und andern Seethieren herrühren und nicht in dem Pflanzenreiche, wie dies bei den Kohlen der Fall ist, ihren Ursprung genommen.

Gegenwärtig wird der auf der Hebrideninsel Mull vorkommenden South-Boghead-Coal grosse Aufmerksamkeit geschenkt, zu deren Ausbeutung sich auch bereits eine Gesellschaft gebildet hat.

Die dortigen Lager liefern drei Qualitäten von Blätterkohle:

Nr. 1. enthält 19,51

Nr. 2. „ 52,8

Nr. 3. „ 73,3

p. C. flüchtiger Bestandtheile.

Nr. 2. gab bei niedriger Temperatur destillirt:

2,7% leichtes Oel,

9,5% schweres Oel,

mit 1,3 Paraffin-Gehalt.

Nr. 3. gab bei demselben Verfahren:

2,3% leichtes Oel,

36,7% schweres Oel,

mit 1,9% Paraffin-Gehalt.

Braunkohle, Lignit.

Während in England und Amerika die mächtigen Kohlenablagerungen und namentlich in letzterem Lande die zahlreichen Fundorte von Steinöl fast das ausschliessliche Material für die Production mineralischer Oele abgeben, wird in Deutschland ausser beschränkter Verarbeitung des Steinkohlentheers der Gasanstalten, vorzugsweise Braunkohle, bituminöser Schiefer und Torf zur Gewinnung von Oelen verwendet.

Die Braunkohle hat demselben Bildungsprozess ihre Entstehung zu verdanken wie die Steinkohle, nur dass in Folge des geringeren auf ihr lastenden Druckes, der allmäligen Abkühlung des Erdinnern und der kürzeren Zeit ihrer Umwandlung, die Zersetzung noch keine so durchgreifende war, wie bei der Steinkohle. Einer wie viel jüngeren Zeit die Braunkohle mitunter angehört, lässt sich daraus ermessen, dass in den meisten Braunkohlengruben Ueberreste von holzartigen Vegetabilien, Zweige und selbst ganze Bäume gefunden worden sind, welche nicht blos die Structur des Holzes, sondern sogar die Biegsamkeit, Farbe und alle physikalischen Eigenschaften desselben beibehalten haben. Die Grube von Usnach bei Rapperswyl, welche an dem nördlichen Ufer des Zürcher Sees im Quadersandstein (Molasse) liegt, ist voll von solchen Ueberresten.

Sie finden sich in Stücken von jeder Grösse von Braunkohlen-substanz umhüllt, die man leicht ablösen kann. Andererseits reicht wieder die Braunkohle bis nahe an die Steinkohlenhaltigen Formationen heran, und ist dann auch in ihren unteren Lagerungsschichten dem äussern Aussehen nach wenig von der Steinkohle verschieden.

Die Braunkohle ist in Deutschland sehr verbreitet. Sie tritt im westlichen Deutschland am mächtigsten um Cöln und Bonn herum im Westerwalde auf, sowie am Meissner in Hessen; südlich in Böhmen und Baiern an beiden Abhängen des Böhmerwaldes; im mittleren Deutschland in Sachsen, Thüringen, Anhalt und in dem grossen Becken zwischem dem Erz- und dem Mittelgebirge, hauptsächlich in dem Flussgebiete der Saale und Mulde, östlich und nördlich in den Flussgebieten der Weichsel, Oder Spree und deren Nebenflüssen.

In Preussen namentlich sind die Braunkohlenflötze von bedeutender Ausdehnung und Mächtigkeit, und es liegt die Vermuthung nahe, dass der Prozess der Braunkohlenbildung die ganze norddeutsche Ebene umfasst hat.

Die elementare Zusammensetzung der Braunkohle ist in ihren Hauptbestandtheilen der der Steinkohle gleich, nur dass der Kohlenstoff in bei weitem geringerer Menge, der Sauerstoff und Wasserstoff in relativ grösserer Menge vorhanden ist. Ihr Wassergehalt ist sehr verschieden und mitunter sehr beträchtlich; ihr Aschengehalt schwankt im Allgemeinen zwischen 1% und 30%, steigt aber bis zu 45%, und selbst auf 58%. Als Verunreinigung tritt häufig noch Schwefelkies auf, der bei grösserer Menge auf die Theerausbeute sehr schädlich einwirkt.

Bei der trocknen Destillation der Braunkohle erhält man erstlich Wasser, welches bei jüngerer Kohle sauer reagirt und Essigsäure haltig ist, bei älterer Kohle Ammoniakverbindungen aufnimmt; ferner Theer, nicht condensirbare Gase, und als Rückstand in der Retorte den Koks.

Der Theer ist dickflüssig, und beginnt in den Kühlgefässen zu erstarren. Er hat im Allgemeinen eine um so hellere Farbe, je heller die angewandte Braunkohle ist, dunkelt indess durch Erwärmung und Veränderung am Licht bedeutend

nach. Bei der Destillation dieses Theeres erhält man flüssige Oele, erst leichtere, später schwerere, ein hauptsächlich werthvolles festes Product das Paraffin und als Rückstand eine Asphalt ähnliche Masse.

Man klassificirt die Braunkohle ihrer physikalischen Beschaffenheit nach folgendermassen:

1) Pechkohle, welche fast in Steinkohle übergegangen zu sein scheint, von tiefschwarzer Farbe, schwach glänzend, ohne jede Holztextur. Sie wird unter dem Namen Gagat zu Schmucksachen angewendet. In Preussen kömmt sie nur vereinzelt vor z. B. bei Podligaz und Zilenzig in der Mark, häufig in Hessen, Böhmen (Teplitz, Carlsbad), Mähren.

2) Die gemeine Braunkohle dunkelbraun, von mehr oder weniger schiefriger Absonderung, zuweilen mit Holztextur. Bruch unvollkommen flachmuschlig, die Bruchfläche matt oder von schwachem Wachsglanz oder Fettglanz. Lufttrocken zerfällt die sonst stückkige Kohle (Knörpelkohle), welche von allen Braunkohlen die meiste Festigkeit besitzt, in kleine Partickel (sogenannte Müllkohle). Sie brennt mit ziemlich heller Flamme und scharfem, unangenehmen Geruch, ohne dabei zu erweichen, oder sich aufzublähn.

Vorkommen in Mansfeld in Sachsen, in Thüringen, Rheinprovinz (Emmendorf bei Koblenz, Köln), Steiermark, England (Devonshire, Bovey-coal).

3) Lignit oder holzförmige Kohle hat vollkommene Holztextur bewahrt, von hellbrauner bis dunkelbrauner Farbe. Kommt in verschiedner Grösse vor, sogar noch als vollständige Stämme. Fasriger, muschliger Querbruch, matt, spec. Gew. 1,38 bis 2,0.

Vorkommen in Thüringen (Artern), Sachsen, Hessen, auf Island als sogenannter Sutturbrand.

Es giebt Lignite, an welchen man noch die Abstammung von der Fichte (*Pinus Abies*), der Kiefer (*Pinus sylvestris*) an den erkennbaren Jahresringen mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen kann.

4) Schieferige Braunkohle von dunkelbrauner Farbe, schiefriger Absonderung, auf dem Bruche fettglänzend.

5) Erdige Braunkohle, von erdigem Bruch, hellbraun, bis in das dunkelbraune, matt zerreiblich, staubartig, brennt mit starkem Rauch und bituminösem Geruch. Vorkommen in Thüringen, Sachsen (Halle, Merseburg), Mansfeld.

6) Ist die Braunkohle sehr reich an Schwefelkiesen und Thon, so nennt man sie Alaunerde, weil durch einen natürlichen Röstprozess sich lösliche schwefelsaure Thonerde daraus bildet.

Die Braunkohle und bituminöser Schiefer, fast das einzige Material, aus welchem in Deutschland Theer und in weiterer Folge mineralische Oele gewonnen werden, haben hierfür einen sehr verschiedenen Werth, und nicht jede Braunkohle oder bituminöser Schiefer ist dazu geeignet. Obwohl die Güte einer derartigen Kohle von der Quantität des Bitumengehalts abhängig ist, und die mit russender Flamme brennenden Kohlen auf einen solchen Gehalt hinweisen, so ist die Beurtheilung einer Kohle nach dieser Eigenschaft oder ihrer sonstigen physikalischen Beschaffenheit eine sehr unzuverlässige. Die Werthbestimmung einer Kohle wird immer von einer Probedestillation in nicht zu kleinem Umfange abhängen. Man bedient sich hierzu zweckmässig einer kleinen horizontal eingemauerten elliptischen Retorte mit aufgeschraubtem Deckel. Die Retorte wird direct von der Flamme umspült, was durch die Züge, die um die Retorte herumführen bewirkt werden kann. Am obern Theil des hinteren Retorten-Endes führt ein nach unten gebogenes eisernes Rohr in einen eisernen Topf, in welchem sich Theer und schwere Oele absetzen, die durch ein Rohr am Boden dieses Gefässes abfliessen können. Von diesem Topf führt ein zweites Rohr nach einer Kühlschlange, in welcher die leichten, flüchtigen Oele condensirt werden. Die hier noch nicht verdichteten Gase werden durch ein Gasleitungsrohr entweder in die Feuerung geleitet, oder können auch aufgefangen werden.

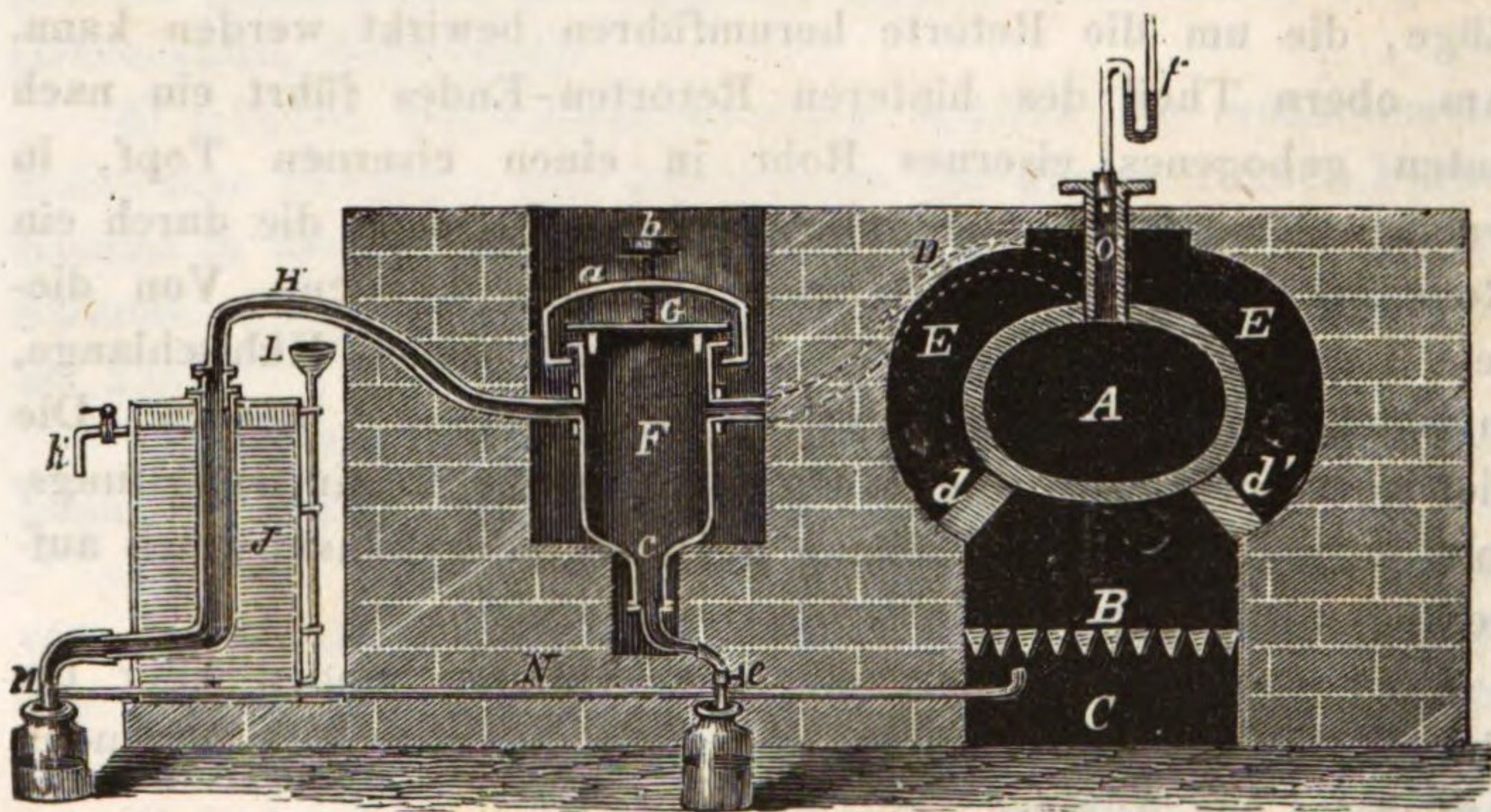
Fresenius, welcher eine Reihe Untersuchungen über die Braunkohle des Westerwaldes angestellt, bediente sich folgenden Apparates zur Analyse.

Zur Destillation diente ein eigens erbauter Retortenofen.

Die angewandte eiserne Retorte war im Lichten 3' lang, 5', 6" breit, und 5" hoch. An ihrem hinteren Ende befand sich ein eisernes Rohr, welches mittelst eines kupfernen Vorstosses mit einem durch ein Kühlfass geführtem Bleirohre in Verbindung gesetzt wurde. Die Theerdämpfe wurden in diesem schon sehr vollständig verdichtet; die noch unverdichteten traten mit dem verdichteten Wasser und Theer in eine Wasser enthaltende Vorlage von Zinkblech nahe am Boden ein, woselbst vollständige Verdichtung aller verdichtbaren Producte erfolgte, während die Gase durch ein im oberen Theil der Vorlage befindliches Rohr in die Feuerung geleitet wurden. Die untere Oeffnung des Bleirohrs, war wie bereits bemerkt, beständig durch eine 2—3" hohe Wasserschicht gesperrt, indem das sich ansammelnde Theerwasser, dessen Stand an einem Wasserstandzeiger zu sehen war, von Zeit zu Zeit abgelassen wurde. Die Destillation wurde ganz langsam betrieben, und so lange fortgesetzt, bis keine Gase mehr kamen, und die ganze Retorte lebhaft roth glühte.

Der Verfasser hat sich in dem Laboratorium des Dr. H. Schwarz in Breslau folgenden Apparates zur Untersuchung der Braunkohlen bedient. (Siehe Figur 1.)

Figur 1.



Retorte zur technischen Analyse der Steinkohlen.

Derselbe besteht aus einer ovalen horizontalen gusseisernen Retorte *A* von 3 Fuss Länge, 10 Zoll Breite und 8 Zoll Höhe; letztere hat vorn ein eingeschliffenes Rohr *O* zum Einfüllen des Theers, falls dieser destillirt werden soll, sowie zum nachträglichen Einleiten von Dampf, hinten ein 2½zölliges Kupferrohr *D* zum Ableiten des Theers.

B ist der Rost, *C* der Aschenfall und *dd'* die Retortenstützen. Letztere sind ihrer ganzen Länge nach durchbrochen, damit die Flamme zwischen ihnen hindurchdringen und sich in dem Kanal *E* ansammeln kann, von wo sie alsdann nach dem Schornsteine abgeht.

Das Rohr *D* führt den Theer in die Vorlage *F* ab; diese besteht aus einem cylindrischen unten in ein schmales Rohr sich verjüngenden gusseisernen Topf mit einem Deckel *G*, welcher mittelst des Bügels *a* und der Schraube *b* luftdicht den Topf verschliesst; *c* ist der trichterförmige Theil der Vorlage mit dem Hahn *e*; *H* ist das Bleirohr, welches die Gase abführt, und *I* der Kühlapparat, bei welchem *K* ein Hahn zum Ablassen des heissen Kühlwassers und *L* ein Trichterrohr zum Zufluss des kalten Wassers ist; *M* ist das Theerablaufrohr, während das Rohr *N* die permanenten Gase nach der Feuerung unter den Rost führt.

Da die Theerdämpfe sich leicht von selbst condensiren, ist nur der Rest auf künstlichem Wege zu condensiren nöthig, der nun möglichst erkaltet werden kann, ohne die Gefahr der Verstopfung zu bieten; aus diesem Grunde ist bei diesem Apparat erst die Vorlage und dann die Condensation angebracht.

Will man eine Analyse ausführen, so werden 10—15 Pfd. Kohle abgewogen, in die Retorte gebracht, gleichmässig vertheilt, indessen so, dass 4—5" vorn frei bleiben, der Deckel in seinen Fugen mit einem Gemisch von Lehm und feinem Sande ausgeschmiert, angedrückt und nun langsam gefeuert, indem man auf das vordere Rohr *O* ein einfaches Manometer *f* aufsetzt, um etwaige Verstopfung zu erkennen. Zuerst kommt Wasserdampf, der das Condensationsrohr rasch verfolgt. Dieses Wasser kann man bei *M* durch ein Becherglas auffangen. Die Röhre *M* muss natürlich unten im Wasser stehen, damit das Gas, das nun kommt, durch *N* entweicht. Das Gas brennt zuerst mit blauer Flamme,

später mit weisser, und zuletzt erlischt sie ganz, wonach die Destillation beendet ist. Man lässt nun das Wasser aus *c* mittelst des Hahnes *e* ab, misst auch dieses und fängt dann den Theer in einem gewogenen Becherglase auf.

Man bringt noch den bei *M* gesammelten Theer hinzu, lässt absetzen und zieht das Wasser nach Möglichkeit ab, indem man ihn an einem warmen Ort stehen lässt. Die völlige Abscheidung des Wassers ist manchmal sehr schwierig. Man erleichtert sie sich, wenn man einige Cubikcentimeter concentrirter Schwefelsäure zusetzt; dadurch wird eine harzartige Substanz ausgeschieden, der Theer aber wasserfrei und wesentlich gereinigt. Es ist fast unmöglich allen Theer auf diese Art ohne Verlust zu sammeln. Um den in der Vorlage und im Condensator zurückgebliebenen Theer noch zu gewinnen, nimmt man den Koks nach dem Erkalten heraus, wägt ihn und äschert ihn in kleiner Menge ein, um den Aschengehalt zu bestimmen; dann dichtet man den Deckel wieder an, und treibt nun durch das vordere Rohr *O* so lange Wasserdampf, indem man die Retorte schwach heizt, (oder besser man entwickelt gleich in der Retorte so lange Dampf), bis das aus der Vorlage und dem Condensator abfliessende Wasser ganz rein erscheint. Um die kleine Menge Theer zu bestimmen, netzt man ein Filter mit heissem Wasser gut an, tarirt ein kleines Stativ und Trichter mit dem nassen Filter zusammen, filtrirt das Theerwasser hindurch, lässt das Wasser vollständig abziehen und wiegt wieder; die Differenz giebt den Theer.

Mittelgute Theerkohle muss 7 — 8 $\frac{9}{10}$ Theer liefern, also 10 Pfd. = 5000 Gramm ca. 350 bis 400 Gramm. Wenn hierbei auch 10 bis 20 Gramm hängen bleiben, so ist dies kein wesentlicher Verlust, zumal das immer noch spurweise im Theer rückständige Wasser denselben einigermassen ausgleicht. Der Theer wird dann auf sein spec. Gew. geprüft, das nicht höher als 0,935—0,955 sein darf. Er wird darauf mit eingesenktem Thermometer aus einer Kupferblase oder Glasretorte rectificirt. Die übergelassenen Producte liefern bei fractionirter Destillation:

bei 170—220° C. Photogen,
 „ 220—280° „ Solaröl,
 „ 280—320° „ Schmieröl,
 „ 320— x° „ Paraffinöl.

Hierauf werden die Producte mit Schwefelsäure und Natronlauge gereinigt, der erhaltene Verlust notirt und aus dem Ganzen die Procente an Photogen, Solaröl, Schmieröl, Paraffin, Asphalt und Reinigungsverlust berechnet. Das Paraffin bestimmt man am besten, indem man die Masse, welche es enthält (das gereinigte Destillat) langsam erkalten lässt, die Krystallmasse dann in einer dünnen Schicht auf einen trocknen staubfreien Ziegelstein ausbreitet und längere Zeit ruhig liegen lässt. Die Krystalle lassen sich dann fast weiss abheben, nochmals zwischen Fliesspapier scharf pressen, zusammenschmelzen und abwiegen. Für Unreinigkeiten zieht man zweckmässig 5—10 % der erhaltenen Paraffinmenge ab.

Nur die hellen, weisslich und bräunlichgelb im trocknen Zustande aussehenden, fein pulverförmigen Braunkohlen sind zur Destillation brauchbar. Bituminöses Holz eignet sich gar nicht, ebensowenig die sogen. Knörpelkohle, selbst wenn sie auf dem Bruche fettartig glänzt. Je dunkler die Kohle, desto schlechter ist sie. Als die beste Braunkohle zur Gewinnung von Oelen in Deutschland dürfte die gelten, welche sich in der Umgegend von Weissenfels findet. Nach vielseitig gemachten Ermittlungen beschränkt sich jedoch die bessere Beschaffenheit der Kohle keineswegs auf einzelne Fundorte. Die zum Abscheelen sich vorzüglich eignende Kohle findet sich fast immer im Ausgehenden der Flötze, also der jüngsten Bildungsperiode des Kohlenlagers. Diese Kohle bildet im grubenfeuchten Zustande gewöhnlich eine schmierige, hell braungelbe, mitunter auch mehr weissliche oder dunkelbraune Masse, die sogenannte Schmierkohle, welche lufttrocken leicht zerreiblich von pulverförmiger Beschaffenheit und dabei sehr leicht ist, indem die Tonne in der Regel im lufttrocknen Zustande nur ein Gewicht von 200 bis 220 Pfd. hat, während sonst das Durchschnittsgewicht der Braunkohlen zwischen 260 und 300 Pfd. liegt. Ein charakteristisches Kennzeichen einer guten Schweelkohle ist ferner die Eigenschaft, im lufttrocknen

34 Analysen verschiedener Braunkohlen auf ihre Destillationsproducte.

Zustande schon bei einem mässigen Druck zwischen den Fingern, eine leicht zerreibliche zusammenbackende Masse zu bilden, was bei Kohle von geringerem Theergehalt, also schlechterer Beschaffenheit nicht der Fall ist. Einen grossen Theergehalt erkennt man auch leicht daran, dass ein einzelnes Stück der Kohle in eine Kerzenflamme gehalten, bald in schmelzenden Zustand geräth und einmal entzündet mit russender Flamme von selbst fortbrennt. Von Wichtigkeit ist noch Unger's Beobachtung, dass sich die bessere Schweißkohle besonders da findet, wo Sand oder Kies das Deckgebirge bildet; wo dagegen Thon auf- oder dazwischen lagert, wird dieselbe immer von schlechterer Beschaffenheit sein, da das Absorptionsvermögen des Thons wahrscheinlich dazu beiträgt, derselben den freien Wasserstoff zu entziehen.

Wir geben in Folgendem eine Uebersicht der Destillationsproducte und der elementaren Zusammensetzung verschiedener Braunkohlensorten.

I. Braunkohlen aus der Mark, nach Wagenmann.

a) dunkelbraun fest, spec. Gew. 1,369; Wassergehalt 29,27; Aschengehalt 7,018.

b) braune, beim Trocknen zerfallende Kohle, mit holzartigen Stücken untermischt, hin und wieder mit Eisenvitriolkrystallen bedeckt. Spec. Gew. 1,252. Wassergehalt 39,58. Aschengehalt 3,43.

II. Sächsische Braunkohlen, nach Wagenmann.

Feuchte, dunkelbraune, bohngrosse Stücke. Spec. Gew. 1,209. Wassergehalt 45,258. Aschengehalt 9,83 %.

100 Theile Braunkohle geben:

	Koks	Ammoniak- Wasser	Theer	Gase und Dämpfe
I. a.	37,66	36,69	5,96	19,96
b.	30,43	48,41	4,02	17,17
II.	27,36	49,85	9,51	13,04

100 Theile Theer geben:

	Photogen	Solaröl	Paraffin- Masse	Kohle	Verlust
I. a.	8,05	45,47	28,52	13,09	4,87
b.	9,10	38,93	39,43	9,30	3,24
II.	8,51	41,48	41,10	5,55	3,36
III.	32,50	6,33	51,25	8,92	1,00

100 Theile der vorstehenden Materialien geben demnach:

	Photogen	Solaröl	Paraffin- Masse
I. a.	0,480	2,710	1,700
b.	0,366	1,565	1,585
II.	0,810	3,940	3,910
III.	8,160	1,590	12,870

Braunkohlen des Westerwaldes.

Sie kommen nach Casselmann's Angaben in drei verschiedenen Sorten vor.

1) in hellen und dunkeln Ligniten mit vollkommener Holzstructur ohne Glanz, von splittrigem Bruche, Bruchstücke zähe, holzartig. Die hellen von der Farbe alten Eichenholzes geben beim Verbrennen eigenthümlichen Geruch und viel Gas. Die dunkeln sind härter.

2) Pseudolignite, tiefbraun bis schwarz, meist deutliche Holzstructur, enthalten weniger Harz als vorige.

3) Blätterkohle, schwarze Aggregate von vermoderten Blättern, deren äussere Formen durch Abdrücke auf den Absonderungsebenen oft auf das Vollkommenste erhalten sind.

Die Braunkohlen lieferten in 100 Theilen:

	Koks	Asche	C	H	N u. O
I. Helle Lignite:					
Mittel von 5 Proben verschiedener Gruben .	40,805	1,40	68,65	5,98	23,97
Mittel von 8 Proben, darunter sehr harzreiche	46,29	1,92	65,30	5,95	26,73
Mittel von 3 Proben .	50,60	5,83	62,56	5,26	26,35
II. Dunkle Lignite:					
Adolph, Mittel zweier Proben	37,79	1,74	58,24	5,88	35,14
III. Pseudolignite:					
Mittel von 22 Proben	55,23	11,50	57,05	4,45	27,00
IV. Conglomerate:					
a) Reine Conglom. aus Lign. und Pseudolign.					
Mittel zweier Proben	49,66	3,14	61,78	5,17	29,91
b) Erdige Conglomerate	55,41	15,29	60,65	4,20	19,86
V. Blätterkohle	—	11,01	62,80	6,76	19,43
VI. Verkohltes Holz	71,21	22,17	57,27	3,28	17,28

Diese von Casselmann der Elementaranalyse unterworfenen Kohlen des Westerwaldes wurden von Fresenius durch trockne Destillation untersucht.

100 Theile lufttrockne Kohle lieferten:

Grube.	Sorte.	Zahl der Dest.	Koks	Theerwasser	Theer	Spec. Gew. des Theers	Gase
Oranien	a) Leskohlen*)	5	31,97	44,72	5,37	1,043	17,94
	b) Stückkohlen	5	34,86	40,77	3,19	0,952	21,17
Nassau	c) Leskohlen..	5	31,28	43,69	3,78	1,064	21,29
	d) Stückkohlen	5	31,22	43,07	2,86	1,041	22,80
Nassau und Oranien	e) Lignite (ungetrocknet)	3	34,21	42,83	5,61	1,079	17,35
	f) Lignite (getrocknet verwendet, auf lufttrockene berechnet)	3	36,42	—	5,88	1,072	12,60

Bei der Destillation des Theers wurde erhalten:

100 Theile trockne Kohle lieferte:

	Roher Theer	Dünnes Oel	Dickes Oel	Asphalt	Summa der 3 letzten
a)	5,37	1,64	0,41	0,72	2,77
b)	3,19	0,85	0,60	0,44	1,89
c)	3,78	1,84	0,47	0,92	3,23
d)	2,86	1,06	0,26	0,51	1,83
e) und f)	5,88	3,01	1,16	1,16	5,33

*) Leskohlen sind ein Gemenge von Splittern von etwa 25 Gramm und grösseren ca. 300—400 Gramm wiegenden Stückchen.
Stückkohlen sind Stücke von 14—50 Pfd.

Oesterreichische Braunkohlen, nach Seeland.

	C	H	O	Asche	Koks bei langsamer schneller Erhitzung	
I.	53,79	4,26	26,37	15,58	54,7	52,9
II.	49,58	3,84	27,24	19,34	63,7	59,86
III.	57,71	4,49	25,26	12,54	54,36	52,27
IV.	69,66	4,29	19,13	6,92	60,93	58,66

I. Braunkohle von Wildshut mit vollkommener Holztextur, dunkelbraun bis schwarz, Längenbruch fasrig, Querbruch flach muschlig.

II. Braunkohle von Thallern mit deutlicher Holztextur, dunkelbraun bis schwarz, Bruch blättrig und muschlig, enthält viel Schwefelkies.

III. Braunkohle von Gloggnitz mit vollkommener Holztextur, muschligem Bruch.

IV. Braunkohle von Grünbach, Pechkohle, ohne erkennbare Holzstruktur.

Braunkohlen bei Regensburg, nach Casselmann.

	Koks	Asche	C	H	O
1) heller Lignit	46,22	1,00	65,26	5,63	28,11
2) Uebergang .	46,37	0,99	63,15	5,89	29,97
3) dunkl. Lignit	49,87	0,94	63,75	5,86	29,45
4) Conglomerat	49,20	8,95	58,38	4,46	28,21
5) desgl.	54,82	8,17	60,27	4,65	26,91

Braunkohlen aus Schlesien
nach Dr. Schwarz.

- 1) Braunkohle aus Frankfurt a. O. und Umgegend, holzig und knörpelig.
- 2) Braunkohle von Grünberg, holzig dunkelbraun.
- 3) Braunkohle aus Glogau.

	Theer	Koks	Asche	Hygros- kopisches Wasser	Gas und Destillationswasser
1)	0,6	23,8	7,1	40,1	0,75
	3,2	36,2		44,2	31,8
	2,4	43,1		45,5	57,5
	0,75	31,8		57,5	14,45
2)	2,9	25,5		71,6	
3)	2,5	23,0		71,3	

In den 2,90 % Theer der Grünberger Braunkohle waren enthalten:

- Photogen 0,40
- Solaröl 0,725
- Schmieröl 0,803
- Paraffin 0,081
- Asphalt und Verl. 0,891

2,90 Theer.

Ueber die Braunkohlen der Provinz Sachsen, welche die Wichtigsten in Preussen für die Oelproduction sind, liegen Tabellen von Wagenmann und Hübner vor.

Nach Ersterem enthalten diese Braunkohlen
Theer 7 % von 0,910 spec. Gew.

40 Analyse verschiedener Braunkohlen auf ihre Destillationsproducte.

und man gewinnt aus dem Rohmaterial in Procenten:

Rohe Essenz von 0,700—0,85 spec. Gew. 2%,

Rohes Oel von 0,850—0,9 spec. Gew. 3%,

Rohes Paraffin $\frac{1}{2}$ %.

Hübner untersuchte:

a) die Kohle von Gröbers bei Halle; 151,5 Theile lufttrockne Kohle gaben:

Theer 8,8 Th.

Koks 51,5 „

Wasser und Gase 91,2 „

100 Theile Theer gaben:

Leichtes Oel . . 7,130 Th.

Schweres Oel . . 55,294 „

Paraffinmasse . 38,503 „

Kohlenrückstand 17,291 „

Verlust 1,782 „

b) Die Kohle von Döllnitz bei Merseburg:

79 Th. lufttrockne Kohle gaben:

Theer 3,1 %,

Koks 18,5 %,

Wasser und Gase 57,4 %,

100 Th. Theer gaben:

Leichtes Oel . . 5,05 Th.

Schweres Oel . 32,576 „

Paraffinmasse . 40,404 „

Kohlenrückstand 18,434 „

Verlust 3,536 „

In der Bitterfelder Fabrik, woselbst die Braunkohle aus Weissenfels verarbeitet wird, wurden nach Hübner's Angaben aus 240 Scheffel Kohle gewonnen:

240 Pfd. Paraffinkerzen, 500 Pfd. Photogen von 0,800 spec. Gew. und 500 Pfd. Solaröl von 0,830—0,845 spec. Gewicht.

Die zur Theerdestillation sich eignenden Braunkohlen finden sich in Preussen nur in den Kreisen Weissenfels und Zeitz, bei Gerstewitz, Köpsen, Kutschau, ferner Lebensdorf bei Rothenburg a. S., auch bei Saarau in Schlesien.

Die Kohlen in der Mark Brandenburg bei Frankfurt a. O., sowie die am Meissner u. s. w. enthalten höchstens $5\frac{2}{3}$ Theer und sind daher zur Destillation nicht brauchbar.

Bituminöser Schiefer

auch bituminöser Mergelschiefer, Brandschiefer.

Mit der Braunkohle sind gleichzeitig die bedeutenden Ablagerungen bituminöser Schiefer, Blätterschiefer für die Oelgewinnung Deutschlands von bedeutendem Werth.

Die bituminösen Schiefer schliessen sich durchaus der Bogheadkohle an, welche ebenfalls eine Art dieses Minerals ist. Sie sind die mehr oder weniger mit Bitumen erfüllten schiefrigen Ablagerungen des Jura- und tertiären Gebirges. Bituminöser Mergelschiefer ist ein mit kohlig bituminösen Substanzen durchdrungener Mergelschiefer, der nicht selten fein eingesprengte Kupfererze enthält, und dann, wie im Mansfeldischen, eine wichtige Rolle bei der Kupfergewinnung spielt. Der Bitumengehalt der Schiefer stammt theils von animalischen Stoffen wie im Württembergischen Posidonienschiefer, theils von vegetabilischen Stoffen her, wie in der schottischen Bogheadkohle und der rheinischen Blätterkohle. Sie enthalten oft eine grosse Quantität von Bitumen, mehr als die besten Braunkohlen, und sind dann die ausgezeichnetsten Rohmaterialien für die Oelgewinnung.

Den Posidonienschiefer von Württemberg hat Vohl auf seine Verwendbarkeit zur Fabrikation ätherischer Leuchtmaterialien untersucht; 3000 Pfd. des Schiefers gaben durch trockne Destillation:

	auf 100 Pfd.	
Theer	289,032	9,63
Amm. Wasser	249,948	8,33
Rückstand .	2090,505	69,68
Gas	370,515	12,36

100 Pfd. Theer von 0,975 spec. Gew. lieferten:

Photogen	24,180
Schmieröl	41,936

42 Analyse verschied. bituminös. Schiefer auf ihre Destillationsproducte.

Paraffin	0,124
Kohlenrückstand	13,689
Kreosot	19,036
Gas und Verlust	1,035.

Der rheinische Blätterschiefer (Papierkohle) liefert nach Vohl auf 100 Theile luftrockne Substanz:

24,214 Theile Wasser,	
20,014 „ Theer,	
46,326 „ kohligen Rückstand,	
9,446 „ Gase,	
und 100 Theile Theer lieferten:	

Photogen	32,50
Solaröl	6,33
Paraffin-Masse	51,25
Kohle	8,92
Verlust	1,00,

Der bitumin. Schiefer aus der Gegend von Bruchsal giebt nach H. Schröder:

2,5—3 $\frac{0}{0}$ Theerwasser,	
4—6 $\frac{0}{0}$ Theer,	
und 100—150 Kubikfuss Gas pr. Ctr. Schiefer.	

Von 100 Theilen Schiefertheer lassen sich 62 Th. flüssiges flüchtiges Oel abdestilliren, dessen Siedepunkt grösstentheils zwischen 100 und 350° C. liegt.

Der bitum. Schiefer zu Werthen bei Bielefeld giebt nach Engelbach auf 100 Theile:

78 Theile festen Rückstand mit Kohle,	
14 „ wässrige Brühe, woraus sich gewinnen lassen:	
1,47 Theile leichtes Oel von 0,879 spec. Gew.	
1,03 „ schweres Oel von 0,955 spec. Gew.	
0,37 „ butterartiges Fett,	
0,87 „ asphaltähnliches Fett.	

Tabellarische Uebersicht
des Procentgehaltes verschiedener bituminöser Fossilien
an ätherischen Beleuchtungsstoffen, nach Wagenmann.

Name	Fundort	Theer		Rohe Essenz 0,700—0,850 spec. Gew.	Rohes Oel von 0,58—0,9 spec. Gew.	Rohes Paraffin	
		%	sp. G.				
Blätterschiefer I.	Siebengebirge	20	0,88	6	9	$\frac{3}{4}$	0
do. II.	desgl.	15	0,88	5	7	$\frac{1}{2}$	0
do. III.	desgl.	11	0,880	3	6	$\frac{1}{2}$	0
do.	Hessen	25	0,880	6	12	1	0
do.	Rheinprovinz	11	0,880	3	5	$\frac{1}{2}$	0
do.	Bonn	4	0,930	$\frac{1}{10}$	3	$\frac{1}{4}$	0

Was den Gehalt des Theers an nutzbaren Producten betrifft,
so liegen noch Versuche von Vohl vor, wonach 100 Theile Theer
geben:

aus	Leichtes Oel Photogen sp. Gw. 0,820	Schweres Oel Gas- oder Schmieröl sp. Gw. 0,860	Paraffin	Asphalt	Kreosot und Verlust durch Reinigung
1)	24,285	40,000	0,120	10,000	25,295
2)	25,688	43,000	0,116	12,03	19,166
3)	27,500	13,670	1,113	12,500	45,300
4)	18,333	38,333	5,00	13,33	25,001

- wobei 1) ein englischer Blätterschiefer,
2) ein Blätterschiefer aus der Grube Romerickeberge, der
eine beträchtliche Menge Arsenik-Verbindungen enthält, und
dessen Destillation viele Krankheiten der Arbeiter veranlasst.
3) ein Blätterschiefer aus Westphalen,
4) ein desgl. von Oedingen am Rhein.

T o r f.

Der Torf gehört ausschliesslich den kälteren Regionen an und namentlich erfreut sich Deutschland eines so grossen Reichthums an Torflagern, dass es wahrscheinlich von keinem Lande der Erde darin übertroffen wird. Die baierischen Hochebenen längs der Alpen, noch mehr aber die norddeutschen Niederungen, von der Ems bis zur Elbe enthalten Torfmoore von so unermesslichem Inhalte, dass daneben der Brennstoffinhalt der bis jetzt bekannten Steinkohlenlager, so bedeutend er auch ist, gleichwohl in den Hintergrund treten muss. So schätzt z. B. auch Grisebach die Grösse des Torfbeckens zwischen der ostfriesischen Geeste und dem Huimling, von der Hunte bis zu den Marschen am Dollart auf 50—60 Quadratmeilen Oberfläche. Auch Irland besitzt Torfmoore von bedeutender Ausdehnung, welche jedoch obiger Grösse nicht gleichkommen.

Die Torfmoore auf der baierischen Hochebene bis in das Donauthal bilden keine so zusammenhängenden Flächen, füllen vielmehr, wie es die Natur ihrer Lage bedingt, einzelne Becken von sehr verschiedener Ausdehnung aus. Nach Sendtner besteht ihre Gesamtfläche aus 20 Quadratmeilen, wovon die grössten etwa 2 Quadratmeilen einnehmen mögen.

Der Torf ist rein vegetabilischen Ursprungs und geht die Bildung der Torfmoore gegenwärtig noch täglich vor sich. Die Bedingungen hierzu sind überall da vorhanden, wo sich auf einer von Wasser undurchdringlichen Bodenschicht stagnirendes seichtes Wasser sammelt. Hier bildet sich zunächst ein auf dem Wasser schwimmender grüner Schlamm aus kryptogamischen Gewächsen bestehend, welcher nach dem Absterben derselben zu Boden sinkt und die unterste Niederlage bildet, auf welche sich andere abgestorbene, schon weiter ausgebildete Pflanzenüberreste schichtenweise ablagern; es nehmen schliesslich sogar Bäume und Sträucher an diesem Moderablagerungs- oder Torfbildungsprocesse Theil.

Auf diese Weise sind in manchen Torfmooren vielleicht Tausende von Vegetationsperioden auf einander gefolgt. Die Ein-

theilung der so sehr mannigfaltigen Torfmoore geschieht zunächst nach ihrer Entstehung, und man unterscheidet demnach: Wiesenmoore, Hochmoore, Holzmoore und Meermoores, die einen durchaus vegetativen Ursprung zeigen.

Die charakteristische Vegetation der Hochmoore sind die Sphagnum-Arten, Ericen, Andromeda, Vaccinium und Pinus pumilio.

Die Wiesenmoore bilden sich aus Hypnum-Arten, Riedgräsern und Pinus sylvestris. Holz- oder Waldmoore aus untergegangenen Waldungen, und Meermoores an den Ufern des Meeres aus Meer- und Süßwasserpflanzen.

Ähnliche Verschiedenheiten wie die Torfmoore zeigen auch die Torfarten in ihrer Beschaffenheit und chemischen Zusammensetzung. Auch hierbei sind die Pflanzen, welchen der Torf seine Entstehung verdankt, zu einer Classification benutzt worden, ohne indess auf irgend welche Wissenschaftlichkeit Anspruch machen zu dürfen, da in jeder Classe mehrere und oft dieselben Pflanzen vorkommen. Man unterscheidet demzufolge:

Moostorf, Haidetorf, Schilf- oder Rohrtorf, Papiertorf, Holztorf, Meer- oder Tangturf, wobei der Name gleichzeitig den entsprechenden Ursprung bezeichnet.

Eine Eintheilung, welche von den botanischen Bestandtheilen absieht, dagegen mehr auf die äusserlichen Eigenschaften gegründet ist, wurde von Karmarsch eingeführt.

Er unterscheidet:

1) Rasenturf, Farbe graugelb bis gelblich braun, weshalb er gewöhnlich weisser oder gelber Torf genannt wird. Sehr wenig veränderte vertrocknete Moose sind deutlich darin zu erkennen. Er ist weich, schwammig, sehr elastisch. Manchmal kommen Einschlüsse von Wurzeln vereinzelt darin vor.

2) Ein junger brauner oder schwarzer Torf, offenbar älter als der Rasenturf, aber in seiner Zersetzung noch nicht bis zur Zerstörung aller organischen Theile vorgeschritten; entweder von faseriger Structur, wobei die Fasern mürbe und zerreiblich, oder von kurzfasriger Beschaffenheit, mit dicken, hellbraunen, zähen, bastartig aussehenden Büscheln langer Fasern.

Darnach heisst er:

- a) Fasertorf.
- b) Wurzeltorf, reichlich mit Wurzeln und ähnlichen Theilen gemengt.
- c) Blättertorf, eine grosse Menge vertrockneter und halb vermoderter Blätter enthaltend.
- d) Holztorf, durch eigentliche Holztheile ausgezeichnete Sorte.

3) Alter Torf, wo nur geringe oder gar keine Reste ursprünglicher organischer Structur erhalten sind.

Hierzu gehören der Erdtorf und der Pechtorf; wovon Ersterer durch seine erdähnliche Textur mit matten und rauhen Bruchflächen bei gänzlicher oder fast gänzlicher Abwesenheit von Fasern ausgezeichnet ist, letzterer durch sein dichtes Ansehen, seine Härte u. s. w. ein Mittelglied zwischen den andern schwarzen Torfgattungen und der Steinkohle darstellt.

Von Wichtigkeit für die Verwendung ist noch die Eintheilung des Torfes nach Art der Consistenz: in Pechtorf, das ist eine schwarzbraune oder schwarze erdige Masse, worin Pflanzenüberreste nicht mehr deutlich zu erkennen sind. Er ist dicht, ziemlich schwer und spröde, und wird zuweilen seiner bergmännischen Gewinnung wegen Bergtorf genannt. Er ist unter den Torfarten der bitumenhaltigste, brennt sehr gut, hält ungemein lange im Feuer an, giebt aber sehr vielen übelriechenden Rauch. Er gehört jedenfalls der früheren Bildungsperiode der Torfe an. Der Sumpf- oder Baggertorf ist ein aus Torfsubstanz gebildeter Schlamm von dunkler oft pechschwarzer Farbe, viele feine fasrige Pflanzentheile enthaltend. Trocken ist er ziemlich homogen, fest und schwer, brennt gut und anhaltend.

Der Rasentorf, fasriger Torf, bildet die Hauptmasse fast aller unserer Wiesen und Hochmoore. Er besteht aus einem filzartigen Gewebe von Pflanzenfasern, zwischen welchen die eigentliche formlose Torfsubstanz eingeschlossen ist, und bildet somit das eigentliche Material unserer Torfstiche. Die Güte dieses Torfes ist sehr verschieden, indem es ebensowohl schwerere dunklere Torfe dieser Art, als auch hellgelbe oder braune von fasrigem Gewebe giebt.

Alle diese Torfarten können nicht als genau unterschiedene Varietäten betrachtet werden, da sie in einander übergehen, und die Bildung des Torfes von dem leichten Pflanzengewebe bis zum vollständigen Verschwinden aller vegetativen Formen beobachten lassen.

Von praktischer Wichtigkeit ist endlich noch die Eintheilung des Torfes nach seiner Art der Gewinnung, wie in Stichtorf, welcher mittelst eines Spatens gestochen wird, in Bagger-, Model- auch Streichtorf, wobei der Torf formlos geschöpft, durch mechanischen Druck in Brei verwandelt und alsdann in Formen gestrichen wird, Maschinentorf, wobei diese Operation durch Maschinen besorgt wird, und endlich in Presstorf, welcher eine bedeutende mechanische Pressung erlitten hat.

Was die chemische Zusammensetzung des Torfs anbelangt, so ist zu berücksichtigen, dass die Veränderungen, welche die Pflanzen, deren vegetabilisches Leben erloschen ist, bei ihrem Uebergange in Torf erleiden, ganz den Zersetzungen ähnlich sind, denen überhaupt die organischen Körper bei der Fäulniss unterworfen sind; da aber bei der Torfbildung der Zutritt der Luft durch das Wasser verhindert ist, so kann sich weniger Kohlensäure bilden und verflüchtigen. Es bleibt daher mehr Kohlenstoff zurück, der zunächst die Bildung von viel Humussäure zur Folge hat. Je tiefer das Torflager wird, desto mehr wird der atmosphärische Sauerstoff abgeschlossen, alle weiteren Veränderungen können daher nur auf Kosten des Sauerstoffs der Humussäure geschehen, so dass dieselbe immer mehr in Humuskohle übergeht. Dies ist auch der Grund, warum die tieferen Torflager in der Regel mehr Brennkraft enthalten, als die oberen.

Bei der grossen Mannigfaltigkeit des pflanzlichen Ursprungs des Torfs lassen sich auch keine allgemeinen Regeln über die chemischen Bestandtheile des Torfs aufstellen. Der Gehalt an mineralischen Bestandtheilen, an Asche schwankt zwischen 2 und 40 %. Die gewöhnlichen mineralischen Bestandtheile des Torfes sind Kieselerde von 2 bis 30 % und darüber, Kalk gewöhnlich von 20 bis 45 %, selten darunter, Magnesia von 1 bis 10 %, selten darüber, Thonerde von 0,2 bis 5 %, Eisenoxyd bis zu 30 %, Phosphorsäure bis zu 2,5 %, Alkalien höchstens 2 bis 3 %.

Was die organischen Bestandtheile anbetrifft, so fand Wiegmann in dem Torfe eines Hochmoores bei Braunschweig in 1000 Gewichtstheilen:

Humussäure	276,00,
Wachs	62,
Harz	48,
Erdharz	90,
Humuskohle	452,
Wasser	53,
Mineralbestandtheile	23.

Die Elementarzusammensetzung des getrockneten Torfs nach Abzug der Asche für den von der Irish Peat Company verarbeiteten Torf von Phillipstown, Wood of Allen, Twicknevin und Schannon ergiebt einen Kohlenstoffgehalt von 58,694 bis 61,247, einen Wasserstoffgehalt von 5,616 bis 6,971, Sauerstoff von 31,288 bis 32,152, und Stickstoff von 0,8070 bis 1,8866.

Folgende Tabelle zeigt die Elementarbestandtheile verschiedener Torfe in 100 Theilen:

Fundort	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff und Stickstoff	Stickstoff	Beobachter
Champ de Feu	60,21	6,45	33,34	—	Regnault
Friesland . .	61,05	6,45	32,50	—	do.
Friesland . .	59,42	5,87	34,71	—	Mulder
Friesland . .	60,41	5,87	34,02	—	do.
Holland . . .	59,27	5,41	35,35	—	do.
Ob. Schicht von Phillipstown	58,694	6,971	32,883	1,451	Kane und Sullivan.
Schwer. Torf von Phillipstown	60,476	6,097	32,546	0,880	do.
Ob. Schicht vom Wood of Allen	59,920	6,614	32,207	1,258	do.

Fundort	Kohlen- stoff	Wasser- stoff	Sauerstoff und Stickstoff	Stickstoff	Beobachter
Schwer. Torf vom Wood of Allen .	61,022	5,771	32,400	0,807	Kane und Sullivan
Ochta, im öst- lich. Russ- land . . .	39,084	3,788	51,088		Woskres- sensky
Tuam, Irland 2,5 Fuss v. der Ober- fläche . .	57,207	5,655	28,949	3,067	Ronalds
do. 3,5 Fuss v. d. Ober- fläche . .	58,306	5,821	29,669	2,509	do.
do. 4,5 Fuss v. d. Ober- fläche . . .	59,552	5,502	28,414	1,715	do.

Bei der trocknen Destillation treten ähnlich verwendbare Producte wie bei den Kohlen auf, wobei der ziemlich bedeutende Ammoniakgehalt des Theerwassers bemerkenswerth ist.

Die Irish Peat Company erhielt aus den vorerwähnten irländischen Torfen im Durchschnitt in Procenten:

31,378 Wasser, 2,787 Theer, 29,222 Kohle und 36,616 Gas.

Bei der weiteren Verarbeitung des Wassers und des Theers wurden

0,268 $\frac{0}{100}$ Ammoniak, 0,191 $\frac{0}{100}$ Essigsäure, 0,146 $\frac{0}{100}$ Holzgeist, 0,134 $\frac{0}{100}$ Paraffin, 0,790 $\frac{0}{100}$ Brennöl und 0,550 $\frac{0}{100}$ Schmieröl gewonnen.

Nach Wagenmann's Untersuchungen liefert ein Torf von der Hebriden-Insel Lewis 6—8 $\frac{0}{100}$ Theer, und zwar 2 $\frac{0}{100}$ Photogen, 1 $\frac{1}{2}$ $\frac{0}{100}$ Solaröl und $\frac{1}{3}$ $\frac{0}{100}$ Paraffin.

Oppler, mineral. Oele.

Dr. Reissig giebt den Theergehalt des Münchener sogen. Specktorfes auf 4—5 $\frac{0}{100}$ an.

H. Vohl untersuchte die Producte der trockenen Destillation eines russischen Torfes (von Rostockina). 100 Theile der luft-trockenen Substanz ergaben:

Turfol	2,3104,	
Gas- oder Schmieröl	2,2960,	
Paraffin	0,0170,	
Koks	35,8125,	
Salmiak	0,2500,	
Kreosot	3,8072,	
Verlust	34,9006,	(Rückstand bei der Theer- destillation und Wasser),
Gas	20,6035.	

Bitumen von Trinidad, Cuba u. s. w.

Der berühmte Bitumen-See der Insel Trinidad hat einen Umfang von mehr als drei englischen Meilen, und bildet das Ende der Bucht La Brae. Das Bitumen, von dickflüssiger Consistenz fliesst daselbst, von dem Abhange eines Hügels seinen Weg über den Strand nehmend, der See zu. In dem Maasse als das dickflüssige schwefelhaltige Bitumen sich ausbreitet und dadurch in grösserer Oberfläche der Atmosphäre ausgesetzt ist, erhärtet es immer mehr und mehr. Auf seiner Oberfläche finden sich sogar stellenweise kleine Teiche, als stagnirende Wasser, worin sich verschiedene Arten von Fischen aufhalten. Auch in geringer Entfernung vom Ufer steigen im Meere selbst beträchtliche Quantitäten von Naphtha aus unterseeischen Quellen empor, wodurch das Wasser oft mit Oel, welches die Farben des Regenbogens reflectirt, bedeckt ist. An den Klippen längs der Ufer befinden sich Lignit-Lager, von welchen nach Annahme Einiger das Bitumen und die Naphtha ihren Ursprung herleiten sollen.

Aus diesem Bitumen gewann Gessner zuerst Kerosen, welches einige Verschiedenheiten von den aus Kohlen gewonnenen Oelen zeigt. Das Bitumen ist von grauer Farbe und ein wenig

spröde, erweicht sich aber beträchtlich wenn es im Sommer der Sonne ausgesetzt ist.

Es wird in kleinen Stücken zu Schiffe verladen, woselbst es sich nach kurzer Zeit derartig zu einer homogenen Masse verbindet, dass dieselbe oft gesprengt werden muss, um die Ausladung zu ermöglichen. Die Verschiffung wird daher zuweilen in der wohl unrichtigen Voraussetzung, dass das Schiff beschädigt würde, verweigert. Bei der trocknen Destillation ergaben sich folgende Resultate:

Specifisches Gewicht	0,882
Rohes Oel bei der ersten Destillation	71 $\frac{0}{100}$
Oele bei der zweiten Destillation	62 $\frac{0}{100}$
Paraffin	1 $\frac{3}{4}$ $\frac{0}{100}$

Es liefert Lampenöl und Schmieröl. Ausserdem ist eine Varietät Bitumen, welches mehr als die obigen Quantitäten an Oelen liefert, ebenfalls an den Ufern des grossen Seees gefunden worden. Die aus Trinidad-Bitumen dargestellten Oele sind von unangenehmen Geruche, welcher indessen durch gehörige Behandlung vollständig beseitigt werden kann.

Es giebt mehrere umfangreiche Lager von Bitumen auf der Insel Cuba, und die Steinöl-Quellen sind den Spaniern schon zur Zeit ihrer ersten Ansiedelung in Havanna bekannt gewesen. Der durchschnittliche Ertrag rohen Oels, welches man aus diesem Bitumen erhält, ist 120 Gallonen per Tonne. Es ist neuerdings zur fabrikmässigen Verarbeitung nach England verschifft worden; aber bei aller Mühe und Geschicklichkeit die man angewendet die Oele zu reinigen, behalten dieselben doch ihren widerwärtigen Geruch.

Central- und Südamerika sind reich an Asphalt, Bitumen, Petroleum und bituminösem Schiefer, Mineralien, welche die Aufmerksamkeit unternehmender Nordamerikaner auf sich zu ziehen angefangen haben. Der bituminöse Schiefer ist ein vortreffliches Material und seine Oele sind frei von den vielen so oft in den Kohlenölen enthaltenen Unreinigkeiten.

Sehr reiche Ablagerungen von Bitumen sind ebenfalls in Californien und Nicaragua entdeckt worden. Die Asphalte von Coxitambo in Peru sind längst bekannt gewesen. Bitumen und Petroleum

sind auch in Canada, in der Grafschaft Rambton, hundert Meilen östlich von Detroit vorhanden. Die Naphtha von Rangoon welche von Burmah nach England und nach der Reinigung zum Verkauf nach New-York verschifft wird, liefert drei Procent Paraffin und viel schweres Oel. Eine Ader ist kürzlich in der Nähe von Kairo, dreissig Meilen östlich von Parkersburg in Virginien entdeckt worden. Sie wurde als eine perpendikuläre Masse beschrieben, die 290 Fuss aus der Seite eines Hügels hervorragt. Die Schichten des Hügels sind fast horizontal und werden von der fortlaufenden Ader des bituminösen Minerals, welche eine Dicke von vier Fuss acht Zoll hat, rechtwinklig durchschnitten. Die Lage der Ader ist dadurch ermittelt worden, dass man einen vertikalen Schacht bis auf die Soole des Ganges hinuntergetrieben hat. Nach genauen Beschreibungen scheint es, als wäre der Hügel gespalten, eine perpendikuläre Kluft geöffnet und später mit Asphalt in flüssigem Zustande, welcher sich seitdem zu einer kompakten Masse erhärtet hat, ausgefüllt worden. Kohle ist bei dieser Naphtha nicht gefunden worden, wohl aber ist sie mit dem die Kohle begleitenden Sandstein, Schiefer und feuerfestem Thon abgelagert. Der Asphalt von Kairo ist ohne Zweifel ein für die Oelgewinnung sehr schätzbares Material. In allen seinen geologischen Beziehungen und Character ist er dem Asphalt von Albert County in Neu-Braunschweig und den Bitumenadern von Cuba sehr ähnlich. Der Reichthum an Oel gebenden Substanzen in den Vereinigten Staaten erfordert eine eingehende Beschreibung des dort vorhandenen Materials, indessen würde es das Ziel dieses Buches überschreiten, auch die geologischen Verhältnisse des neu aufgeschlossenen Bitumens und Petroleums zum Gegenstande eingehender Erörterungen zu machen.

Petroleum-Quellen und Bitumen der Vereinigten Staaten von Nord-Amerika.

Unter der grossen Anzahl natürlicher Erzeugnisse in den Vereinigten Staaten, welche sich zur Oelgewinnung eignen, ist gegenwärtig keines von grösserer Bedeutung und Werthe, als das

Petroleum der Kohlenregion. Das „Seneca oder Genesee-Oel“ ist längst bekannt, gewonnen und zu mannigfachen Zwecken angewendet worden. Es kommt in dem Staate New-York, auf Cuba, am Cayugasee, in Cataraugus County, Syrakus und an anderen Orten vor. Zu Fredonia, Chautauque County steigen natürliche Gas-Springbrunnen von Kohlenwasserstoffen aus der Erde empor. Das Gas wird in Gasometern gesammelt und zur Beleuchtung von Häusern angewendet.

Aehnliche Exhalationen von Gas sind an anderen Orten gefunden worden.*) Sie stehen offenbar mit den naphthahaltigen Quellen in Verbindung und sind das Resultat zersetzender, in der Erde wirkender Agentien.

Es ist bereits angeführt worden, dass das bituminöse Kohlenfeld des Alleghanygebirges ein Areal von 63,000 Quadratmeilen umfasst.***) Die Zahl jener Quadratmeilen für jeden der acht verschiedenen Staaten stellt sich folgendermaassen heraus.***)

Nr.	Staaten	Areal der Staaten	Areal der bituminösen Kohlen- lagen darin
		Quadratmeilen	
1	Alabama	51,770	4,300
2	Georgien	58,000	150
3	Tennessee	45,000	4,300
4	Kentucky	40,500	9,000
5	Virginien	64,000	21,000
6	Maryland	13,950	550
7	Ohio	44,400	11,900
8	Pennsylvanien . .	47,000	15,000
	Totalsumma	364,620	66,200

*) Vanuxim's first Annual Geological Report of the State of New-York. 1837. p. 195.

**) Transactions Asso. American Geologists and Naturalists, vol. 1, pag. 436.

***) Taylor, Kohlenstatistik. 2. Aufl. S. 271.

An zahlreichen Stellen und fast über das ganze Gebiet der Kohlenregion verbreitet hat man in der Tiefe der Erde das Vorhandensein von Petroleum-Ablagerungen und Oel-Quellen constatirt, häufig mit gleichzeitigem Vorkommen von Salzsoolen und ohne Zweifel mit Salz selbst.

Der ursprünglichen fabrikmässigen Darstellung des Kerosen folgte die Fabrikation von Petroleumarten. Die Berühmtheit, welche diese Beleuchtungsöle sehr bald erlangten, hat viel dazu beigetragen, den Boden nicht nur nach Kohlen, sondern auch nach obigen Substanzen zu durchforschen, wobei der Erfolg ein bedeutender war. In einigen Fällen haben die Bohrversuche auf Salzwasser grosse Massen Petroleum zu Tage gefördert. An Stellen, wo sich Merkmale von dem Vorkommen des Mineralöls an der Erdoberfläche zeigten, wurde der Boden erbohrt, und das Petroleum wird jetzt daselbst durch Pumpen heraufgeschafft, wo es in ununterbrochenen Strömen aus den tiefen unterirdischen Cisternen fliesst.

Um das Petroleum zu gewinnen, werden Oeffnungen von drei oder vier Zoll Durchmesser durch die Erdschicht der Oberfläche und die darunter liegenden Felsenablagerungen getrieben. Wenn man auf das Oel gestossen ist, wird es durch den Druck des unterirdischen Gases zunächst von selbst nach Oben gedrängt und fliesst alsdann einige Zeit ohne Hülfe einer Pumpe. Ein eisernes Rohr wird hierauf in die Oeffnung hineingelassen und so angebracht, dass das Wasser der Oberfläche nicht in den Brunnen eindringen kann. Am obern Ende dieses Rohres wird eine Pumpe angelegt und durch Menschen- oder Dampfkraft bewegt. Manchmal ist die Ausströmung des Petroleums so bedeutend und heftig, dass man nicht Gefässe genug zur Aufnahme desselben herbeischaffen kann, und es ergiesst sich dann in Oel-Strömen über die Erdoberfläche. Einige Quellen liefern täglich 200 Fässer. Eine Ablagerung von Oel ist in der Nähe von Tideout in der Grafschaft Erie in Pennsylvanien in einer Tiefe von 170 Fuss geöffnet worden, welche täglich 300 Fässer liefert. Hieraus wird man ermessen können einen wie unschätzbaren Werth die 63,000

□ Meilen Land in sich schliessen, dessen Boden, Kohle, Eisen, Oel und Salz in so unerschöpflichen Massen liefert.

Mineralöl oder Petroleum war schon den Alten bekannt und wurde von ihnen zu verschiedenen Zwecken benutzt. Herodot spricht von den Brunnen von Zakanthus jetzt Zante genannt, welche noch heute Bitumen liefern. Plutarch beschreibt das Schauspiel eines Sees von brennenden Petroleum in der Nähe von Ekbatana. Die an den Altären der Heiden brennenden heiligen Feuer wurden, wie man glaubt, von Mineralöl-Quellen hervorgerufen, welche an der Oberfläche sich entzündet hatten.

Die Quellen der Vereinigten Staaten waren den jetzt zerstreuten Stämmen der Indianer nicht allein bekannt, sondern auch die daraus erhaltenen Oele wurden von ihnen benutzt. Zwischen der Mündung von Oil Creek und Titusville in Pennsylvanien sind alte Holzgefässe gefunden worden und diejenigen Bäume, welche man bei dem Herstellen der Gruben, um die Naphtha an der Oberfläche zu sammeln herausgeworfen, sind jetzt wieder aufgewachsen. *)

Gegenwärtig haben Bohrungen in Pennsylvanien, Virginien, und Ohio die reichhaltigsten Oelquellen aufgedeckt, und sind Nachforschungen, sowie Versenkungen von Röhren bereits in Alabama, Georgien, Tennessee, Kentucky und Maryland begonnen und ausgeführt worden. Die durchschnittliche Tiefe, wo das Petroleum gefunden wird, ist nach den jetzigen Erfahrungen nicht über 150 Fuss hinausgegangen. Tiefere Bohrungen dürften später vielleicht erforderlich sein. Aus der Röhre entwickelt sich häufig leichtes Kohlen-Wasserstoffgas, namentlich Anfangs wenn das Rohr in den Boden versenkt wird, und zuweilen steigt Salzwasser mit dem Oel auf. Genaue Berichte sind über alle durchbohrten Lagen nicht geführt worden, aber es ergiebt sich, dass sie besonders aus Kalkstein, Sandstein und Schieferthon zu bestehen

*) Schon 1845 öffnete Lewis Peterson, Esq. aus der Grafschaft Alleghany in Pennsylvanien zwei Petroleumquellen, während er auf Salzwasser bohrte. 1847 lieferten diese Quellen 30 bis 40 Gallonen per Tag, welcher Ertrag sich bisher nicht verringert hat.

scheinen. Gegenwärtig sind über 550 Quellen geöffnet worden oder die Bohrungen sind im Begriff ausgeführt zu werden. Aus den Brunnen, bei welchen man Pumpen angewendet hat, werden täglich 25,000 Gallonen rohes Oel aus der Tiefe herausgeschafft, und die Quantität nimmt noch mit jedem Tage rasch zu. Ehe dieser Bericht in die Oeffentlichkeit gelangen wird, kann man mit Sicherheit annehmen, dass der tägliche Ertrag von Petroleum sich auf 30,000 Gallonen Lampen- und Schmier-Oel belaufen wird. *)

Das gereinigte Petroleum liefert nicht nur flüssige Oele, sondern auch das feste Paraffin, welches alle anderen Kerzen an Schönheit übertrifft und an Lichtintensität dem reinsten Wallrath gleich kommt.

Ausser den oben erwähnten Petroleums ist eine Ablagerung von Bitumen in Ritchie County in Virginien, wie aus jener Gegend berichtet wird, aufgeschlossen worden.

Die Proben dieser neuen Grube sind hell, glänzend und spröde. Sie sind reich an Oel und geben 170 Gallonen per Tonne. Dieses Bitumen ist offenbar Petroleum, welches in einer frühen Zeit aus der Erde hervorgequollen und durch Verdunstung unter Zutritt des Sauerstoffes der Atmosphäre erhärtet ist. Die Oelquellen kommen häufig in der unmittelbaren Nähe der Kohle vor. Sie sind innerhalb der Grenzen des Kohlenfeldes, und es kann kaum ein Zweifel obwalten, dass das Oel und die Kohle einen gemeinsamen Ursprung haben. Man hat die Ansicht geltend gemacht, dass das Petroleum aus den Anthraciten von Pennsylvanien und dem angrenzenden Lande gleichsam unterirdisch destillirt worden, da jene Anthracite im Allgemeinen kein Bitumen enthalten. **) Aber das Anthracit-

*) In Illinois kommt das Petroleum in einem porösen Kalkstein vor, durch welchen sich das Oel filtrirt. Dieses Gestein ist der Präriegasstein genannt worden, und findet sich wahrscheinlich in grosser Ausbreitung.

**) Im Gegensatz zu Reichenbach, welcher annimmt, dass das Steinöl das Terpentinsel der Pinien der Vorwelt sei, betrachtet Kobell

Kohlenlager ist von den hauptsächlichsten Districten der Oelquellen durch das Alleghanygebirge getrennt, und es ist kaum möglich anzunehmen, dass das Bitumen, welches aus den Anthraciten sich abgesondert, je durch oder unter so hohen Gebirgsmassen, wie das genannte Gebirge hindurch gedrungen sein könnte.

Die Thatsache ist hingegen bestimmt nachgewiesen, dass der langsame und allmälige Uebergang des Holzes in Kohle von der Verflüchtigung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in der Form von Sumpfgas begleitet wird. Die Oele selbst sind Zusammensetzungen von Kohlenstoff und Wasserstoff, und das Petroleum ist wahrscheinlich nichts weiter als das Resultat eines solchen Prozesses, bei welchem sich die Kohlenwasserstoffe condensirt haben.

Es ist anzunehmen, dass die Umwandlung vegetabilischer Materien in Kohle auf dem bituminösen Alleghany-Kohlenfelde noch fortschreitet und dass die Oele und Gase, die jetzt aus der Erde strömen, nur die Resultate chemischer Operationen sind, die in dem grossen Laboratorium der Natur vor sich gehen, wodurch Holz in Kohle und Kohle in Anthracit und selbst in Graphit verwandelt wird. Auch ist dieser Prozess nicht sehr verschieden von dem, den die Technik anwendet, denn durch die Destillation von Holz und Kohlen werden Holzkohle und Koks, Oele und Gase gewonnen, gleich denen, die jetzt in den beständig thätigen Retorten der Erde destillirt werden. In der Grafschaft Alleghany in Pennsylvanien und in anderen Gegenden kommen die Quellen und die Kohle in unmittelbarer Nähe bei einander vor.

dasselbe als ein Erzeugniss der trocknen Destillation. Er nimmt an, dass die das Material liefernden Kohlen alles Bitumen verloren haben müssten, weshalb die gewöhnlichen Steinkohlen als Bitumenhaltig nicht die Residuen dieses Prozesses seien, vielleicht aber der Anthracit, bei welchem nicht nur das gänzliche Fehlen des Bitumens, sowie die Abwesenheit aller organischen Textur, sondern auch sein häufiges Vorkommen in vulkanischen Gebilden zu dem Schlusse berechtere, dass er sich in einer hohen Temperatur befunden habe.

Gleich den Oelen, die aus Kohlen destillirt werden, ist das Petroleum aus verschiedenen Quellen in dem specifischen Gewicht verschieden, von O. 820 bis O. 880. Diese Thatsache liefert einen ferneren Beweis, dass die unterirdische Destillation an einigen Punkten weiter vorgeschritten ist, als an anderen, denn die leichtesten Oele destilliren immer zuerst. Aus den obigen Thatsachen und den Resultaten, die man aus ihnen ableiten kann, scheint hervor zu gehen, dass die Oelquellen nicht bald versiegen, sondern vielmehr fortdauernd ihre Vorräthe so lange liefern werden, bis alle die chemischen Agentien, welche auf die starken unterirdischen Kohlenlagen wirken, aufgehört haben zu existiren.

Was die chemische Zusammensetzung des Steinöls im Allgemeinen anbelangt, so kann man annehmen, dass es aus einer grossen Anzahl der verschiedensten Kohlenwasserstoffe besteht. Dumas ist der Ansicht, dass diese natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoffe identisch mit denen sind, welche auf künstlichem Wege durch Compression des aus Oel erzeugten Leuchtgases erhalten werden.

Die Naphta von Burmah oder der Rangoontheer von Warren de la Rue und Müller untersucht, ergab als Destillationsproducte Kohlenwasserstoffe, welche von Schwefelsäure und Salpetersäure unangreifbar sind und durch die wahrscheinliche Formel $C_n H_n + 1$, ausgedrückt werden. Durch Behandeln der übrigen flüssigen Bestandtheile des Theers mit Schwefelsäure wurde gepaarte Schwefelsäure, mit Salpetersäure Nitroverbindungen, mit Salpeterschwefelsäure, Di- und Trinitroproducte erhalten; der grösste Theil des Destillates blieb indessen unverändert. Unter den Nitroverbindungen wurde Nitrobenzol, Dinitrotoluol, Trinitroxylol, Sulfocumolsäure etc. erhalten, durch Reduction der Nitroverbindungen viel Anilin, ferner Toluidin und einige neue Basen, darunter eine in schönen Nadeln und gefärbt wie Alizarin. Aehnlich wie der Rangoontheer verhalten sich auch alle übrigen derartigen Körper.

Im Anschluss hieran mögen noch einige Elementaranalysen von Steinöl verschiedener Fundorte ihren Platz finden.

	Kohlen- stoff	Wasser- stoff	Siede- punkt	
Steinöl von Amiano	87,21	12,79		Saussure
	85,65	13,31		
	85,30	13,40	110-115°	Pelletier und Walther
	84,50	13,40	115-120°	
	84,58	13,17	125°	
	85,80	13,30	120-130°	
Persisches Steinöl	85,50	13,40	140-150°	Thomson
	82,20	14,80	160-178°	
	85,71	14,29	—	Herrmann
	85,92	12,12	—	Dumas
	82,08	12,31	—	Ure
	83,88	14,29	—	Blanchet u.
	86,43	14,17	—	Sell
Bechelbronner Steinöl, klebriges Bitumen Aus bituminösem Sand	85,83	12,80	—	Fownes
	88,30	12,50	230°	Boussignault
	88,50	11,50	280°	
Oel von Baku	79,82 bis	13,50 bis	erstes De-	Hess
	81,82	13,20	stillat von	
	84,20	14,27	rohem Steinöl; in Baku über Wasser	
	85,85	14,51	destillirt; gereinigt durch Schütteln mit Salpe- tersäure, dann mit Kalilauge und mit Vitriolöl	

In der folgenden Tabelle sind diejenigen Materialien in ihren Erträgen bei der trocknen Destillation zusammengestellt worden, welche sich zur Gewinnung der mineralischen Oele ganz besonders eignen und namentlich auch genau untersucht sind.

Localität	Flüchtige Stoffe	Koks	Ertrag von rohem Oel pr. Tonne
England.			
Derbyshire	48,36	53	82 Gallon.
Wigan Cannel	44	56	74
Liverpool Cannel	39	61	50
Poole (Schieferthon)	42	58	50
Newcastle	35	65	48
Schottland.			
Boghead	70,10	29,90	120
Schottisch Cannel	38	62	40
Lesmahago	51	49	96
Provinzen.			
Albert-Kohle, Neu-Braun- schweig	61,050	30,65	110
Asphaltstein	43	57	64
Pictou-Schieferthon, Neu- Schottland	27	73	47
Amerika.			
Breckenridge	61,30	38,55	130
Erie-Eisenbahn	35	65	47
Newburg	38	52	72
Falling Rock	50	50	80
Pittsburg	36	64	49

Localität	Flüchtige Stoffe	Koks	Ertrag von rohem Oel pr. Tonne
Kanawha	46	54	71
Elk River	41	59	60
Cannelton	34	66	86
Coshooton, Ohio Bitumen u. s. w.			
Vereinigte Staaten	45	54	74
Quachita-River, Arkansas	60	40	64
Ritchie County			
Virginien	—	—	170 Gallon.
Pensylvanien			pr. Tonne
Petroleum-Quellen, Alabama, Georgien, Tennessee, Ken- tucky, Virginien, Maryland, Ohio, Pensylvanien			70—90 Gall. Lampenöl
Cuba.			
Bitumen	71	29	120
Trinidad.			
Bitumen	38	52	70
Canada.			
Bitumen	70	30	118

Drittes Kapitel.

Beschaffenheit der aus bituminösen Substanzen destillirten Produkte und allgemeine Principien bei der trocknen Destillation. — Apparate zur Oelgewinnung. — Schweißöfen oder Meiler. — Die Retorten; horizontale Retorten; dieselben mit continuirlichem Betriebe; Retortenöfen, mit mehr als einer horizontalen Retorte; vertikale Retorten; rotirende Retorten. — Koks-Öfen. — Condensatoren; Condensatoren mit Luft- und Wasserkühlung; Röhrencondensator; cylinderförmiger Condensator mit Flügelwelle und äusserer Kühlung; Condensator mit innerer und äusserer Wasserkühlung. — Blasen. — Kühlschlangen. — Mischgefässe.

Um Oele aus Kohlen und anderen bituminösen Substanzen zu gewinnen ist es zunächst nothwendig, dass sie der trocknen Destillation unterworfen werden, wobei sich die Oele verflüchtigen und dann condensirt werden, während der Koks oder der feste Kohlenstoff mit der Asche in dem Destillationsgefässe zurück bleiben. Die Oekonomie und Vollkommenheit dieser Operation hängt von der Art der Retorten, die man anwendet, von dem Grade der Hitze und der Wirksamkeit des Condensationsapparates ab.

Wenn eine gegebene Quantität Kohle in einer Retorte oder in einem geschlossenen Gefässe bei einer Temperatur von 650° C. und darüber in der Weise, wie man Kohlengas bereitet, destillirt wird, so bildet sich eine grosse Quantität Gas. Die öligen Produkte werden der Quantität nach gering sein und hauptsächlich in Naphtalin, Carbonsäure und anderen schweren Kohlenwasserstoffen bestehen, welche erst in der neuesten Zeit durch die Fortschritte der chemischen Wissenschaft zum Theil eine schätzbare Verwendung gefunden haben. Die bei einer solchen Temperatur gewonnenen Oele enthalten mehr Kohlenstoff als diejenigen, welche bei einer geringeren Temperatur erzeugt wurden, da viel Wasserstoff als leichtes Kohlenwasserstoffgas aus der

Kohle ausgetrieben wird. Wenn aber die Temperatur, welcher die Kohlen ausgesetzt werden, nicht über 400 oder 450° Cels. steigt, zeigen sich durchaus andere Resultate. Es tritt Benzol auf, das Naphtalin wird durch Paraffin ersetzt und die Carbonsäure an Quantität sich verringern, während die Beleuchtungs- und Schmieröle in überwiegender Menge auftreten.

Zur Erzielung letzterer Resultate ist die Form der Retorten und Construction der Oefen, sowie die Art, wie die dabei erzeugten flüchtigen Oele condensirt werden, von grosser Wichtigkeit.

Die zur Oelgewinnung wichtigsten und wesentlichsten Apparate sind:

- 1) Die Retorte oder der Ofen zur Erzeugung des Theers aus dem Rohmaterial, den Kohlen oder bituminösen Substanzen selbst, sowie zur weiteren Destillation des Theers.
- 2) Die Condensatoren zur Condensation des Theers und der Oele.
- 3) Die Blasen zur Rectification des Theers und der Oele.
- 4) Die anderen Kühlvorrichtungen.
- 5) Die Mischgefässe zur weiteren Behandlung der Oele mit verschiedenen Agentien.

Eine vollständige Beschreibung aller der Retorten und Oefen zu liefern, mit welchen oft nur Versuche angestellt, welche patentirt worden und nur noch theilweise jetzt im Gebrauch sind, würde uninteressant und ohne besonderen Nutzen sein, wesshalb auf die betreffenden Journale, welche die Patenterfindungen der verschiedenen Länder veröffentlichen, hingewiesen werden muss, zumal die schon ohnehin grosse Anzahl derselben im fortwährendem Zunehmen begriffen ist.

Schweelöfen oder Meiler.

Unter den zahlreichen Methoden, welche man anwendet, um Oele aus den bituminösen Substanzen zu gewinnen, ist die älteste und roheste die Theergewinnung in sogenannten Schweelöfen oder Meilern, namentlich für Holz. In den meisten Fällen ist die Production des Theers dabei nur Nebensache, indem sie in

solchen Gegenden geschieht, wo ein grosser Ueberfluss von Holz vorhanden und es daher auf einen grösseren oder geringeren Verlust an Gasen und flüchtigen Oelen nicht ankommt.

Ein solcher Meiler wird auf einer aus Erde bestehenden Erhöhung aufgerichtet, welche von einer festgestampften Thonlage bedeckt ist, um dadurch eine für Flüssigkeiten undurchdringliche Schicht zu bilden. Diese Thonlage hat in der Mitte eine Rinne zur Aufnahme des Theers. Der Ofen selbst wird durch den Holzsatz gebildet, welcher von einer, den ganzen Schweelofen umgebenden Lehmschicht bedeckt ist. Am Fusse des Holzkegels befinden sich kleine Oeffnungen zum Anzünden des Holzes und zum Eintritt der Luft.

Das Prinzip des Schweelofens ist einfach. Man will durch die untere brennende Holzschicht eine solche Temperatur im Ofen erzeugen, dass die darüber befindlichen Holzschichten einer trocknen Destillation unterworfen werden, wobei sie also unter Entwicklung von Theer und Gasen verkohlen. Der nach unten abfliessende an den Wandungen sich condensirende Theer vereinigt sich in der Sammelrinne und wird dort aufgefangen, während die Gase entweichen und auf diese Weise verloren gehen.

Die Bereitung der Holzkohle auf diesem Wege ist schon in den frühesten Zeitaltern bekannt gewesen, und das Aufhäufen von Holz, dasselbe mit Erde zu bedecken und anzuzünden, um Holzkohlen zu erhalten, ein Prozess, von dem fast Jedermann Kenntniss besitzt.

Die Retorten.

Bei weitem am verbreitetsten und ausgebildetsten ist die Destillation bituminöser Körper und Gewinnung des Theers aus Retorten. Das Material, die Form und die Lage derselben sind den mannigfaltigsten Veränderungen und Combinationen unterworfen worden.

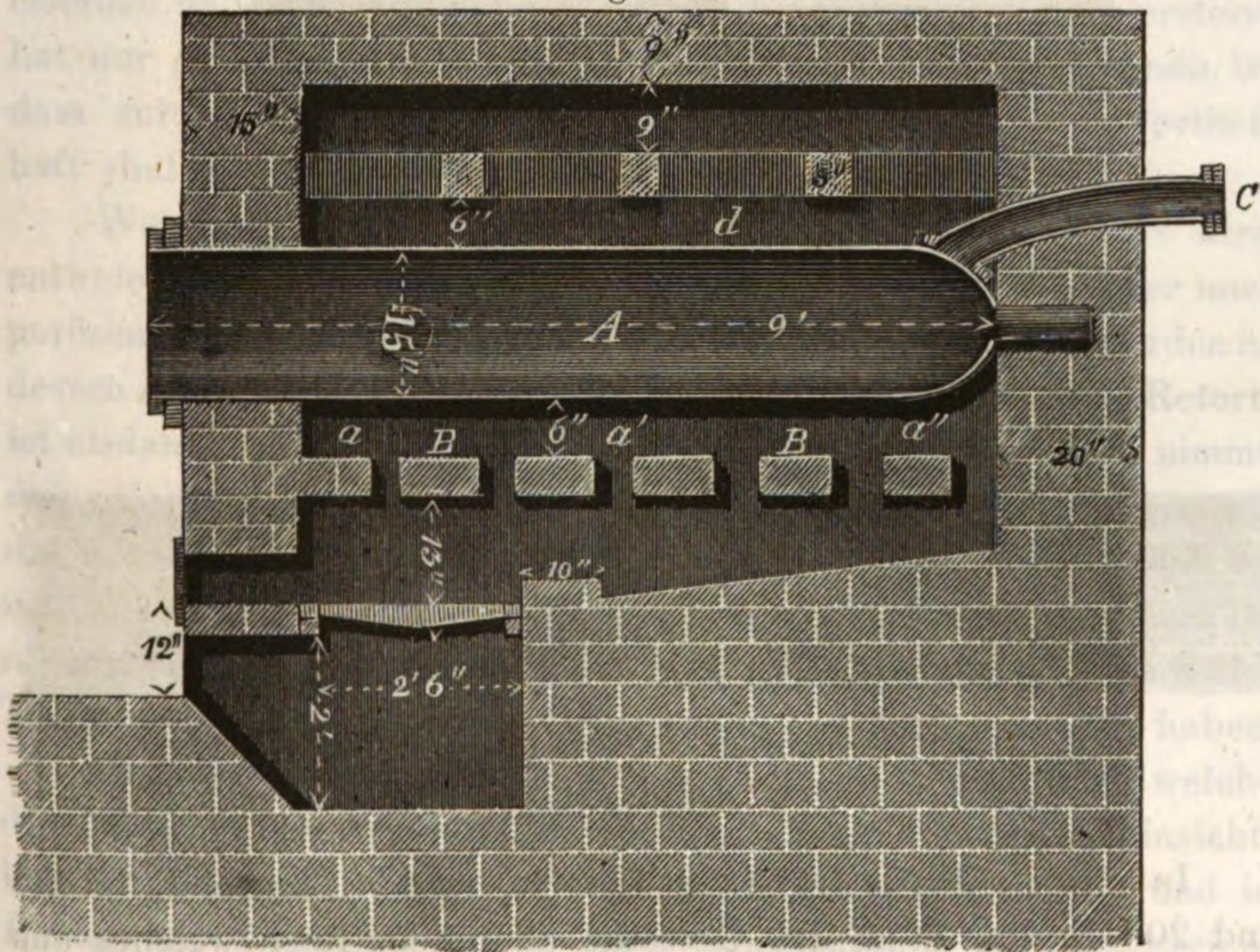
Die wichtigsten Arten der Retorten sind zunächst die eisernen und thönernen horizontalen von elliptischer Form, die  förmigen Horizontalretorten, die seltener vorkommenden viereckigen, die rotirenden und die vertikalen Retorten.

Die horizontalen Retorten.

Die wesentlichsten Verschiedenheiten dieser Retorten liegen im Material und in der Form, da sie aus Gusseisen, Schmiedeeisen oder feuerfestem Thon, oval oder $\cap$ förmig (die Form eines liegenden D), sowie viereckig sein können.

Jede Art dieser Retorten hat ihre Gegner und Vertheidiger, denn obwohl die D-Retorten sich nicht als unvortheilhaft gezeigt, so ist doch nicht zu verkennen, dass bei rationellem Betriebe die erstere ovale Form insofern vortheilhafter ist, als sie dem nachtheiligen Einflusse ungleichmässiger Spannung am besten widersteht, zumal auch unter Umständen die Retorte selbst, vermittelt einer geeigneten Vorrichtung, die darin besteht, dass man den mit dem Abzugsrohr für die Theerdämpfe versehenen hintern Deckel durch Verschraubungen beweglich macht, leicht drehbar machen kann, falls sie auf der unteren Seite vom Feuer zu stark angegriffen ist. Eine gusseiserne ovale Retorte zeigt Figur 2. und 3.

Figur 2.



Horizontale ovale Retorte aus Gusseisen.

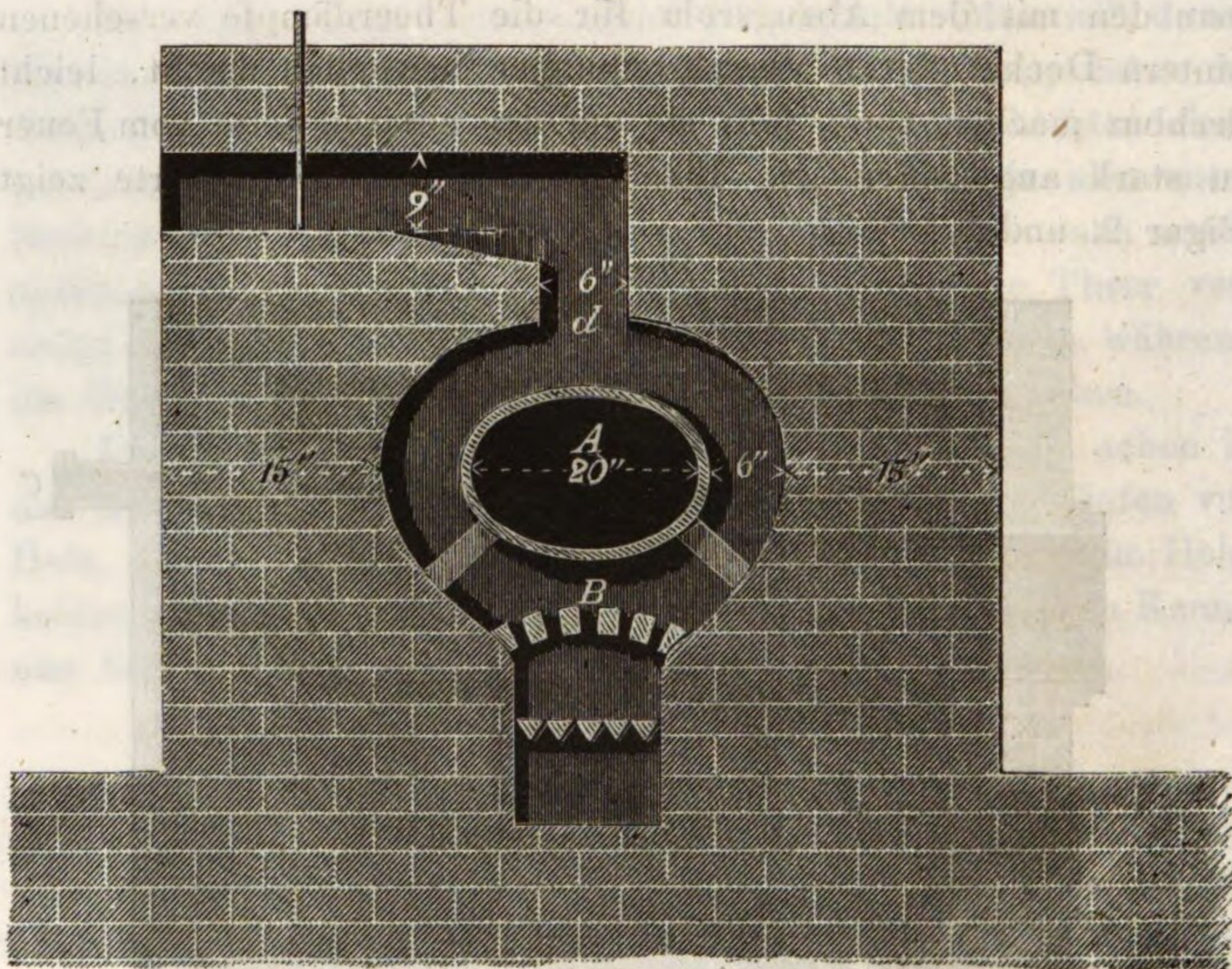
Längendurchschnitt.

Die Dimensionen dieser Retorten sind am zweckmässigsten 12 bis 16" Höhe, 20 bis 24" Breite, nach Hübner und Unger 27 bis 30" Breite und 8 bis 10' Länge.

Das Abzugsrohr befindet sich an dem von dem Feuerraum abgewendeten Ende der Retorte im obern Theil derselben, zweckmässig von 4 bis 6" Durchmesser.

Damit das Feuer den vorderen Theil der Retorte nicht zu sehr angreife, ist ein Gewölbe aus Charmottsteinen in 13zölliger Entfernung vom Rost über denselben gespannt und mit Oeffnungen versehen, durch welche das Feuer mehr nach dem hinteren Theile der Retorte gedrängt wird.

Fig. 3.

*Horizontale ovale Retorte aus Gusseisen.*

Querdurchschnitt.

In unserer Figur ist *A* die Retorte, von 9' Länge, 15" Höhe und 20" Breite, *B* ist das Gewölbe über dem Rost, welches aus Charmottsteinen besteht und dessen Oeffnungen verschiedene Grösse haben, wie dies auch Figur 2 zeigt, so dass von *a*

nach a'' zu der Durchmesser immer zunimmt. Dadurch wird die Flamme gezwungen, auf der ganzen Fläche des Gewölbes gleichmässig durchzustreichen, während sie im andern Falle den kürzesten Weg bei a nehmen würde. d ist der Kanal für abgehende Feuerluft, C Abführungsrohr für die Destillationsproducte. Das Feuer umspielt die Retorte, nachdem es durch die Oeffnungen von a , a' , a'' gelangt, gleichmässig.

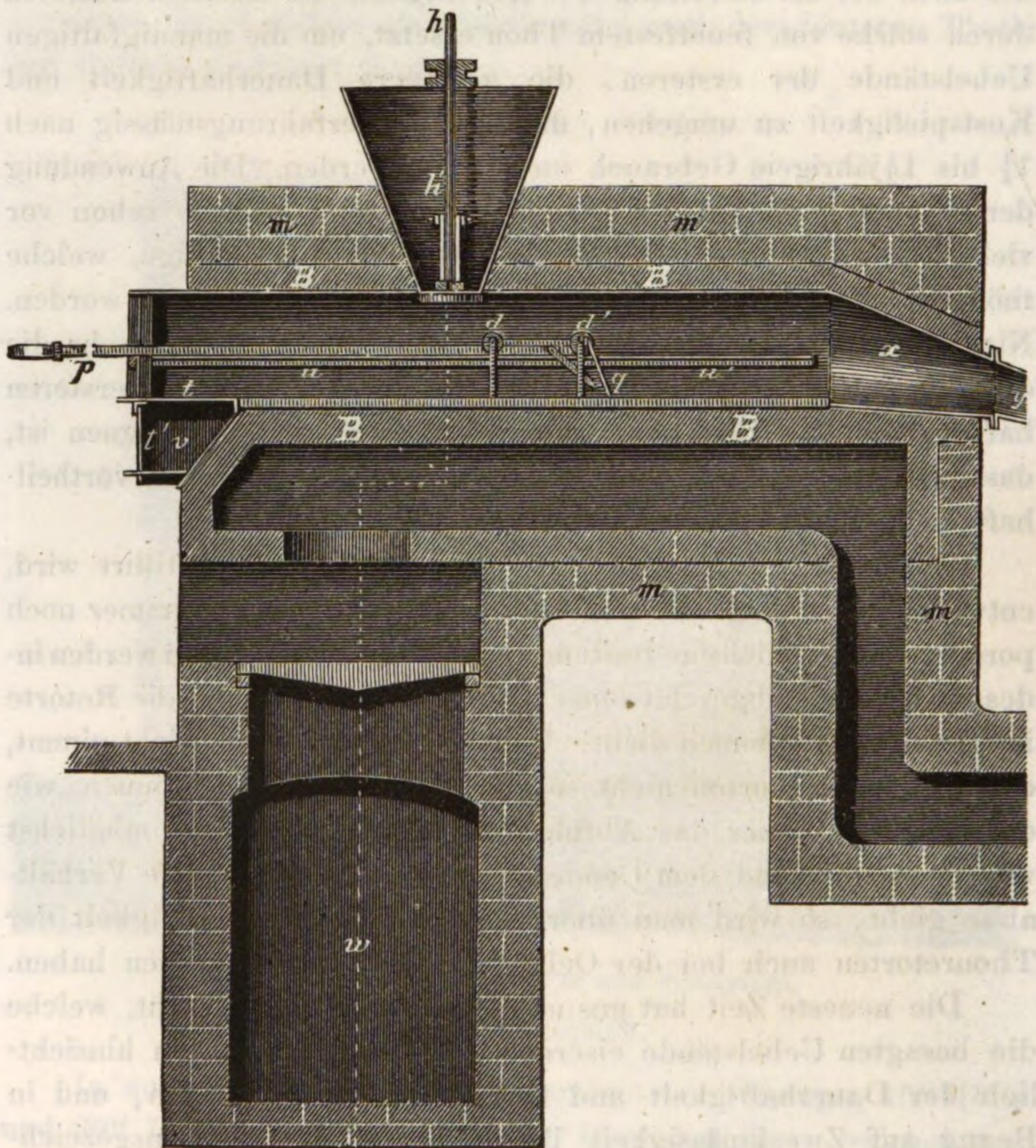
In der jüngsten Zeit hat man bei der Gewinnung von Oelen, wie auch bei der Bereitung des Leuchtgases die eisernen Retorten durch solche von feuerfestem Thon ersetzt, um die mannigfaltigen Uebelstände der ersteren, die geringere Dauerhaftigkeit und Kostspieligkeit zu umgehen, da dieselben erfahrungsmässig nach $1\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ jährigem Gebrauch untauglich werden. Die Anwendung der Thonretorten bei der Leuchtgasbereitung erfolgte schon vor vielen Jahren, und es ist lange Streit über die Vorzüge, welche thönerne vor eisernen Retorten haben sollen, geführt worden. Nichtsdestoweniger verdrängen die Thonretorten immer mehr die eisernen und die sorgfältigste Prüfung beim Gebrauch der ersteren hat nur günstige Resultate geliefert, obwohl nicht zu leugnen ist, dass zur Gewinnung von Oelen dieselben viel weniger vortheilhaft sind, als zur Leuchtgasfabrikation.

Wenn aus einer Thonretorte zum ersten Male destillirt wird, entweichen allerdings durch die feinen Oeffnungen, des immer noch porösen Thones flüchtige Bestandtheile. Diese Oeffnungen werden indessen bald mit abgeschiedener Kohle geschlossen, und die Retorte ist alsdann vollkommen dicht. Wenn man darauf Rücksicht nimmt, dass die Thonretorten nicht so viel Druck aushalten können, wie die eisernen, daher das Abführungsrohr der Destillate möglichst weit construirt und dem Condensator dem entsprechende Verhältnisse giebt, so wird man über eine geringe Dauerhaftigkeit der Thonretorten auch bei der Oelgewinnung nicht zu klagen haben.

Die neueste Zeit hat uns nun aber Retorten gebracht, welche die besagten Uebelstände eiserner und Charmottretorten hinsichtlich der Dauerhaftigkeit und Kostspieligkeit vermeiden, und in Bezug auf Zweckmässigkeit ihrer Construction die ausgezeichnetsten Resultate liefern. Dieselben bilden eine Combination liegender, eiserner und thönerner Retorten, und zwar insofern,

als sich in einer aus Charmottesteinen gemauerten Retorte eine leicht zu ergänzende eiserne Hülse befindet, welche das zu destillirende Material aufnimmt. Diese Art Retorten haben noch eine Vorrichtung, abweichend von andern Constructionen, durch welche bei ihnen ein continuirlicher Betrieb stattfinden kann. Während bei andern Retorten die jedesmalige Füllung abdestillirt werden und die Retorte selbst auf einen gewissen Grad abkühlen

Fig. 4.

*Horizontale Retorte mit continuirlichem Betriebe.*

Längendurchschnitt.

muss, um die Herausschaffung der Rückstände durch die Oeffnung des vorderen verschliessenden Deckels ermöglichen zu können, dieselbe Oeffnung, durch welche auch wiederum die neue Füllung eingebracht wird, geschieht bei obiger Construction diese Entleerung ohne Oeffnen des Deckels, und die Füllung frischen Rohmaterials durch einen Trichter. Somit findet hier gar keine Unterbrechung des Betriebes statt.

Im Folgenden ist eine Beschreibung solcher Retorten, wie sie auf der Wilhelmshütte bei Oschersleben gebräuchlich, gegeben.

Jeder Ofen enthält daselbst drei Retorten, bei Figur 4. *B, B*, die von Charmottesteinen gemauerte Retorte, *a, a'*, in Fig. 5. eine $\frac{3}{8}$ Zoll starke Eisenhülse, womit die gemauerte Retorte ausgefüllt ist. *A, A* ist der Zug unter dem Boden der Retorte. *L* der Rost. *K* die Verbindung zwischen dem Feuerheerd und dem Zug *A, A*.

o, o in Fig. 5 ist der Trichter zum Einfüllen der Kohlen, *p* zwei Stangen zum Bewegen des Rührwerks, *q* eine durch ein Scharnier bewegliche Klappe, *r, r* innerer Raum der Retorte, *s, s'* das mit Zinken versehene Rührwerk, *d, d'* zwei Räder, auf welchen das Rührwerk läuft, *t, t'* zwei eiserne Schieber, *u, u'* Schienen, auf welchen die Räder des Rührwerks laufen, *v* Koks-kasten, *w* Aschenfall, *x* hinteres Ende der Retorte, *y* Abzugsrohr, *m, m, m, m* Mauerwerk von Ziegelsteinen.

h' (Fig. 5.) Ventilstange mit der dieselbe bewegendenden Kurbel *Z*, *c* Ventil.

Die ganze Retortenanlage auf Wilhelmshütte enthält 13 Oefen, welche neben einander mit 51 Retorten in zwei Etagen angebracht sind.

Der Betrieb geschieht auf folgende Weise: Durch einen Arbeiter wird der Trichter *o, o* (Fig. 5) mit Kohlen gefüllt; jeder Trichter fasst eine Tonne zu 4 Berliner Scheffel.

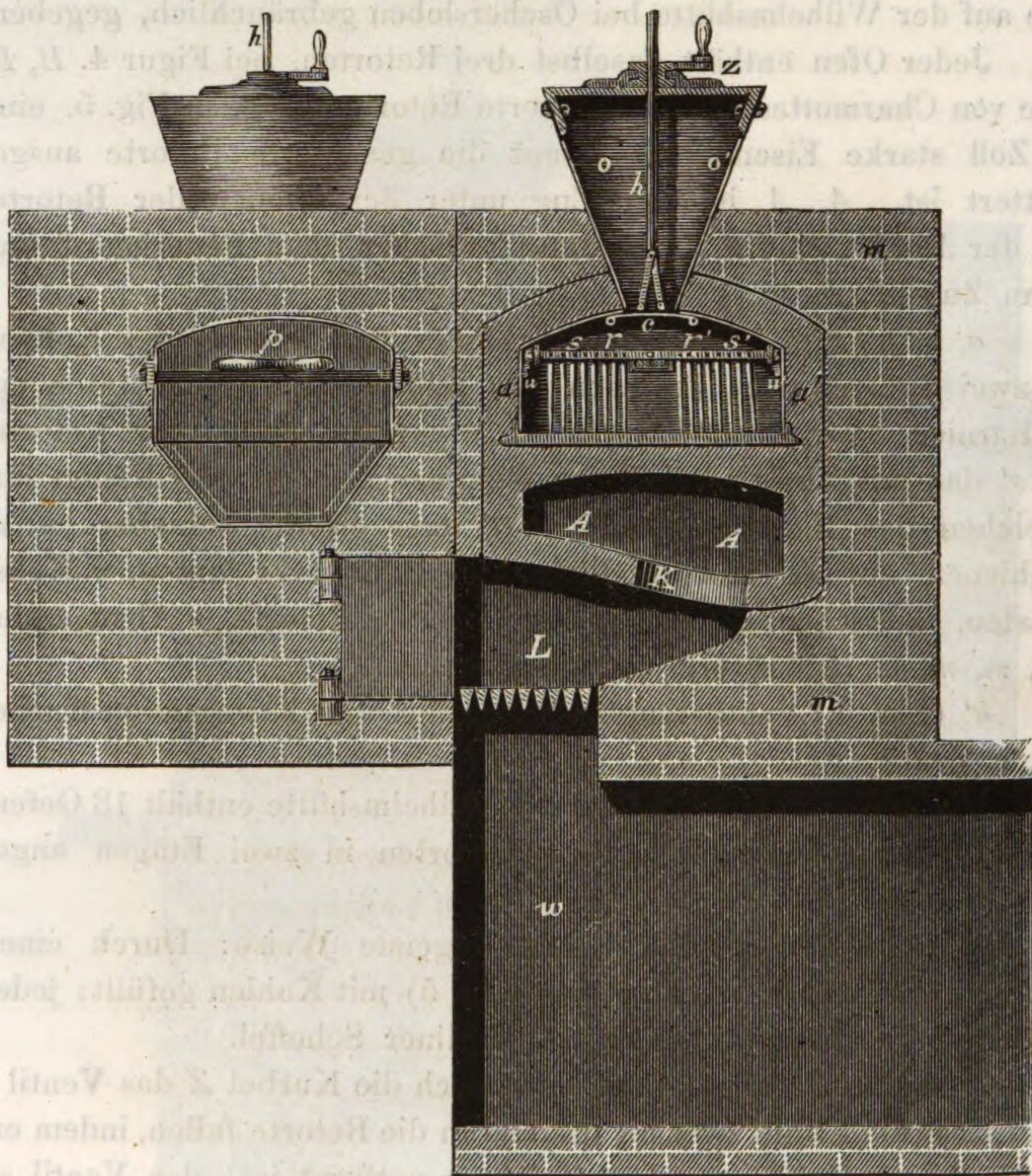
Derselbe Arbeiter öffnet nun durch die Kurbel *Z* das Ventil *c* und lässt die Kohle zwei bis dreimal in die Retorte fallen, indem er, wenn $\frac{1}{3}$ der Kohle aus dem Trichter entfernt ist, das Ventil so lange wieder zuschraubt, bis die in die Retorte gefallene Kohle durch den das Rührwerk bewegendenden Arbeiter in der Retorte ausgebreitet ist. Ist die ganze Ladung aus dem Trichter ent-

fernt, so wird das Ventil fest zugeschraubt, und der Trichter sofort wieder gefüllt.

Ist die Destillation beendigt, was in 10 bis 12 Stunden der Fall ist, so werden die Koks folgendermaassen aus der Retorte geschafft:

Die Klappe *q* (Fig. 4), welche während der Füllung und

Figur 5.



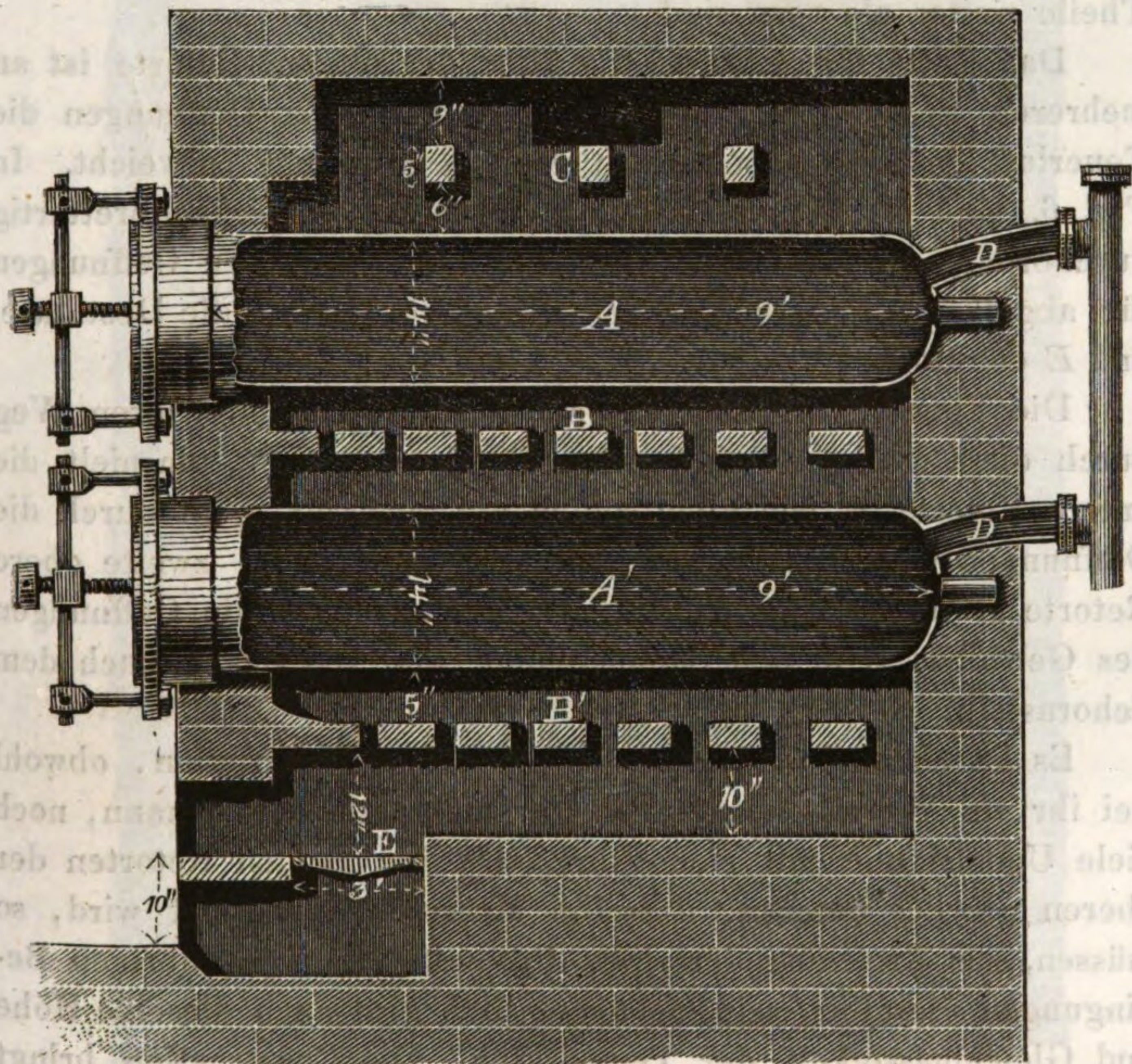
Horizontale Retorte mit continuirlichem Betriebe.

Querdurchschnitt.

der Destillation horizontal gerichtet ist wird durch die Stange *p* niedergezogen, so dass sie mit derselben einen rechten Winkel bildet. Das Rührwerk wirkt nun als Krücke.

Der Arbeiter öffnet alsdann den obern Schieber *t* und zieht vermittelst des Rührwerks die Koks in zwei bis drei Zügen in den Kokskasten *v*. Der obere Schieber *t* wird nun wieder geschlossen, der untere *t'* geöffnet, worauf die Koks in den untenstehenden eisernen Kasten fallen und fortgeschafft werden. Die unteren Retorten werden mit $\frac{7}{8}$, die oberen Retorten mit $\frac{1}{3}$ Tonne Kohle gefüllt.

Figur 6.



Ofen für zwei horizontale Retorten.

Längendurchschnitt.

Eine Anlage, bei welcher ein Ofen nur immer eine Retorte in sich fasst, erfordert bei einigermaßen umfangreichem Betriebe

eine sehr bedeutende Anlage und dürfte insofern sich nicht empfehlen, ausserdem findet aber dabei ein grosser Wärme Verlust statt, da die Flamme, sowie sie den kurzen Weg um die Retorte zurückgelegt, ohne weitere Benutzung in den Fuchs geht. Zweckmässiger sind daher diejenigen Anlagen, bei welchen jeder Ofen eine Feuerung mit zwei Retorten in sich schliesst, wie dies Figur 6 zeigt.

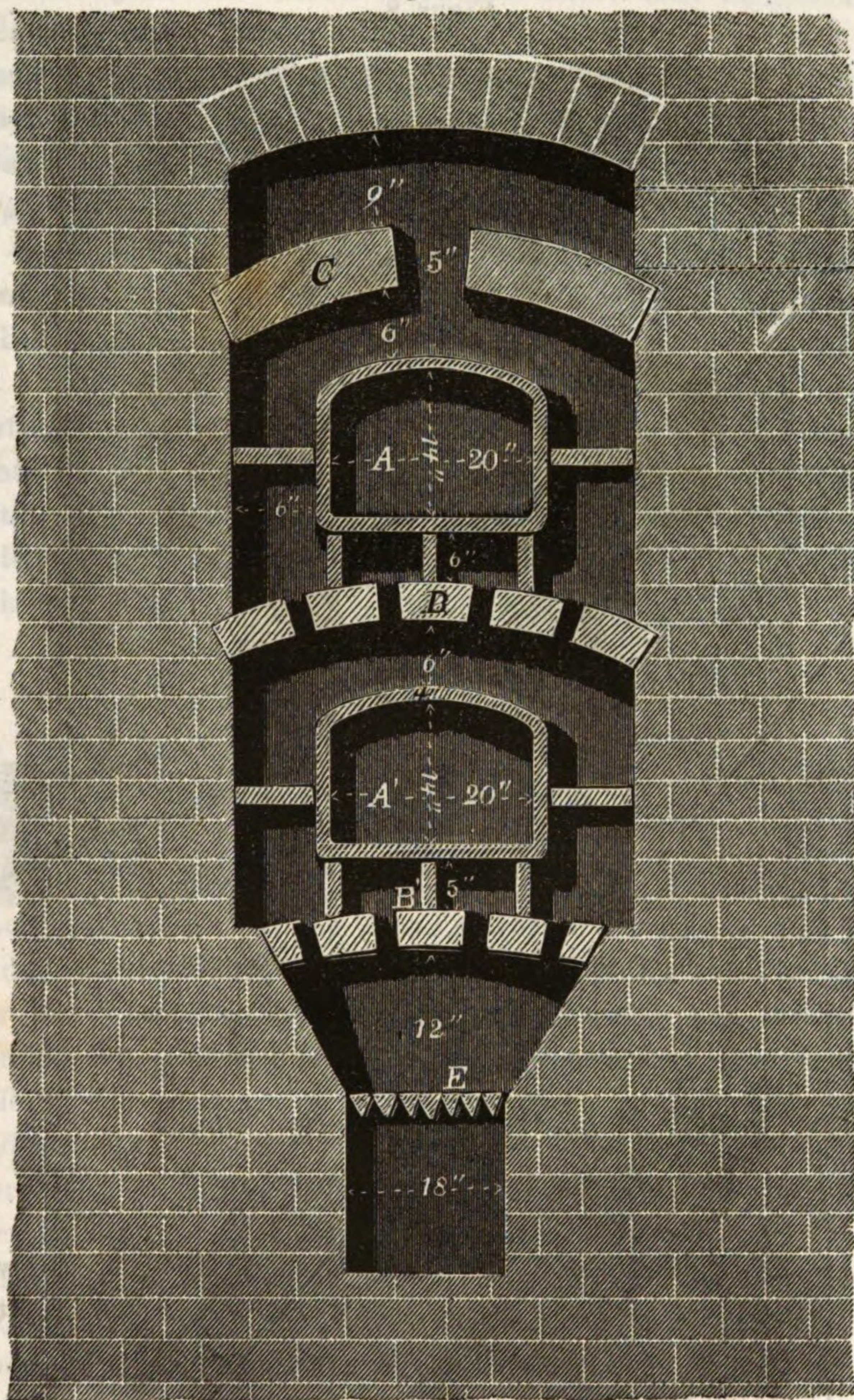
Bei dieser Anordnung liegen die Retorten über einander und sind durch ein durchbrochenes Gewölbe getrennt. Das Gewölbe über dem Rost, sowie dasjenige zwischen den Retorten sind schachbrettartig durchbrochen, wobei die Oeffnungen im hinteren Theile weiter als vorn sind.

Das dritte Gewölbe 6—8" über der oberen Retorte ist an mehreren Stellen durchbrochen, durch welche Oeffnungen die Feuerluft in den gemeinschaftlichen Rauchkanal entweicht. In Fig. 6. sind *A*, *A'* die Retorten, *B*, *B'* die schachbrettartig durchbrochenen Gewölbe, *C* das Gewölbe mit den Oeffnungen für abgehende Feuerluft, *D*, *D'* Abzugsröhren für die Destillate, und *E* der Rost.

Die Flamme nimmt von dem Roste *E* zunächst ihren Weg durch die Oeffnungen des untersten Gewölbes *B'*, umspielt die untere Retorte *A'* von allen Seiten gleichmässig, geht durch die Oeffnungen des Zwischengewölbes *B*, umspielt die zweite obere Retorte *A* und nimmt endlich ihren Weg durch die Oeffnungen des Gewölbes *C* in den Sammelkanal, und von da ab nach dem Schornstein.

Es ist einleuchtend, dass selbst diese Construction, obwohl bei ihr ein Wärmeverlust nicht gut mehr stattfinden kann, noch viele Uebelstände mit sich führt. Da bei beiden Retorten der oberen wie der unteren, dasselbe Material abdestillirt wird, so müssen, zur Erzielung derselben Producte auch alle übrigen Bedingungen dieselben sein, so namentlich also auch dieselbe Höhe und Gleichmässigkeit der Temperatur. Die Construction bringt es aber mit sich, dass, um der oberen Retorte die nöthige Hitze zuführen zu können, die untere Retorte nothwendig überhitzt werden muss, oder umgekehrt bei richtiger Temperatur der unteren, die obere Retorte zu kalt bleiben wird.

Figur 7.

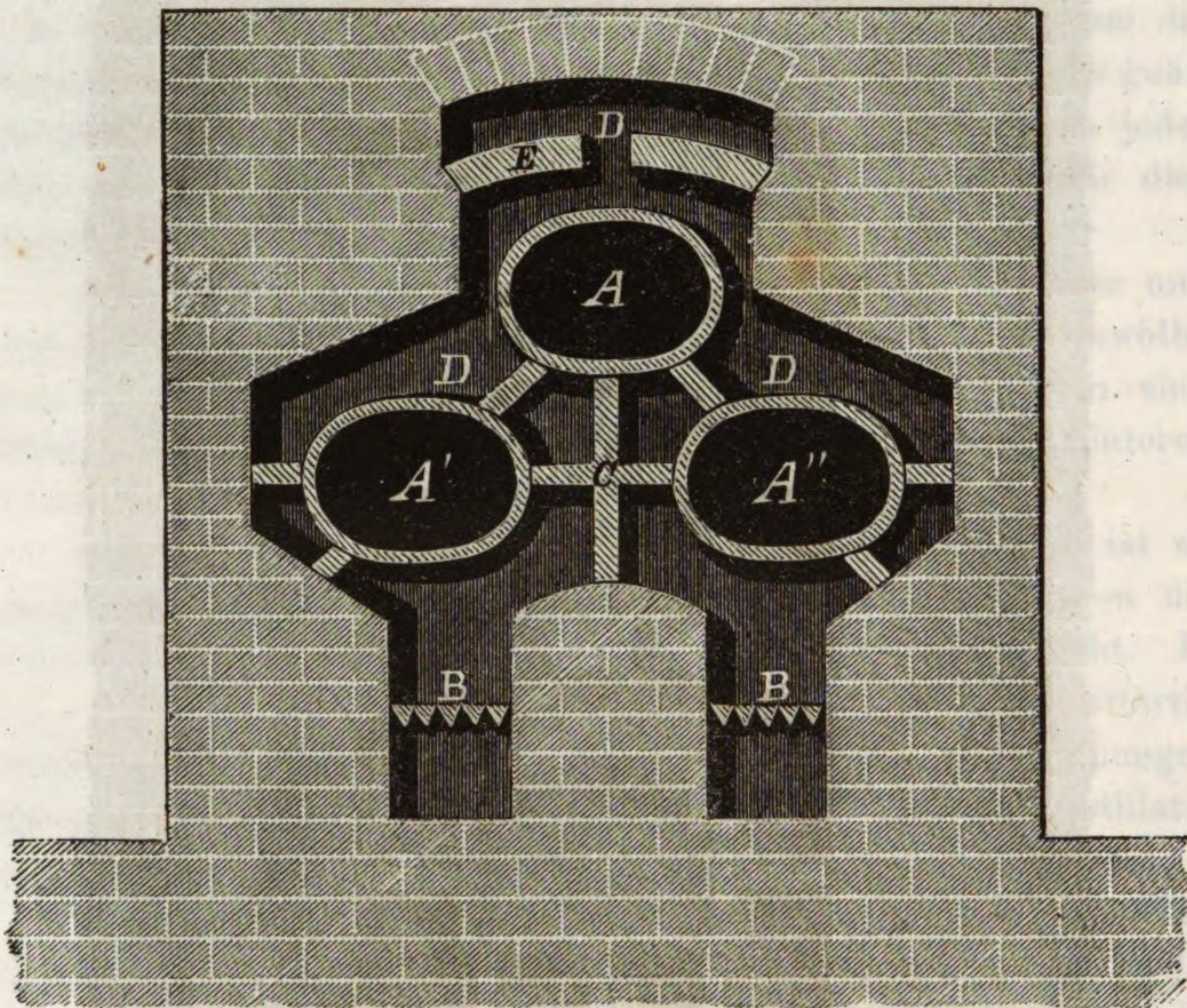


Ofen für zwei horizontale Retorten.

Querdurchschnitt.

Um daher die Uebelstände der Oefen mit ein oder zwei Retorten zu umgehen, onstruirte man solche mit drei Retorten.

Figur 8.

*Ofen mit drei horizontalen Retorten.*

Querdurchschnitt.

Figur 8 stellt einen solchen Ofen dar, wobei

A , A' und A'' die Retorten sind,

B , B die Roste,

C die Scheidewand für die Retorten A' und A'' , welche gleichzeitig zur Unterstützung der Retorte A dient.

E ist das Schlussgewölbe mit Längenschlitz und
 D Rauchkanal.

Die gegenseitige Lage der Retorten ergibt die Abbildung; die Feuerung ist eine doppelte.

Durch diese Anordnung erreicht man viel eher den Zweck, dass die unteren Retorten nicht übermässig stark erwärmt zu

werden brauchen und dabei doch die obere eine einigermaßen genügende Menge Wärme erhält.

Indessen ist es eine durch vielfache Erfahrungen bestätigte Thatsache, dass eine Kohle um so mehr und um so werthvollere Destillationsproducte liefert, je niedriger die Verkohlungs-temperatur gehalten wird. Setzt man nun die untere Reihe der Retorten eines mehretägigen Ofens gerade nur der Temperatur aus, die zum Verkohlen nöthig ist, so wird die obere keine genügende Hitze bekommen und die Zeit kann den Mangel daran nicht ersetzen. Entweder also die Kohle in den oberen oder von der Feuerstätte entfernt liegenden Retorten wird unvollkommen und schlecht zersetzt, oder aber sie wird zersetzt, dann erleidet man Verluste an den Producten der unteren, der Feuerstätte näher liegenden Retorten, die mehr Hitze bekommen als ihnen zuträglich ist.

Vertikale Retorten.

In Frankreich, am Rhein und namentlich in Irland werden aufrechtstehende Retorten bei der Destillation angewendet. Dieselben unterscheiden sich von den horizontalen zunächst durch ihre Lage, dann aber dadurch, dass sie von oben gefüllt werden, und nach erschöpfter Füllung eine Entleerung derselben nach unten stattfindet, während dies bei den letzteren von der Seite geschieht.

Es ist einleuchtend, dass die Abströmung der Gase, aus welchen die eigentlichen Oele durch Condensation erst ausscheiden, über der obersten Schicht des Materials in der Retorte stattfinden muss. Je eher die flüchtigen Oele des Retorteninhalts aus der Retorte entfernt und condensirt werden, desto grösser wird der Ertrag des gewonnenen Oeles sein. Werden jene Dämpfe anhaltend jener Temperatur ausgesetzt, bei welcher sie gebildet wurden, so findet eine Zersetzung ihrer selbst statt, und ein Theil derselben wird in permanente Gase verwandelt. Das letztere findet nun zum Theil bei den vertikalen Retorten statt, obwohl man sich bemüht hat eine gleichzeitige Abströmung der flüchtigen Producte an allen Stellen der Retorten zu bewerkstelligen.

Um das zu destillirende Material in möglichst vollständige Berührung mit der Feuerfläche zu bringen, sind auch Rührwerke

in den Retorten construiert worden. Graf de Hompesh wendete vor beinahe 20 Jahren eine ihm patentirte archimedische Schraube an. Vermittelst dieser Schraube wurde das Material durchgerührt und an dem einen Ende der Retorte entleert. Auch in der neuesten Zeit sind verschiedene, namentlich amerikanische Patente für dergleichen Vorrichtungen bei horizontalen und vertikalen Retorten genommen worden.

Die Vertikalretorten haben cylindrische Form, stehen zu 4 bis 6 über einem Feuer und sind von unten bis oben mit mehreren horizontalen Ausmündungen zum Abzug der Dämpfe versehen. Sie wurden von Selligue und de la Haye in Frankreich eingeführt, und auch eine Fabrik bei Mehlem am Rhein mit denselben in Betrieb gesetzt, haben sich aber durchaus nicht bewährt, weil sie geringe und schlechte Producte liefern. Da dieselben von oben gefüllt und von unten entleert werden, so entsteht durch die Reibung der verkohlten Stoffe viel Kohlenstaub, der sich in den mit Theer überzogenen Abzugsröhren ansetzt, diese verstopft und auch den Theer verunreinigt, so dass derselbe immer 9 bis 10% Kohlenstaub enthält.

Einen wie grossen Einfluss auf die Ausbeute an Theer und demnächst an Mineralölen die Form der Retorten ausübt, zeigte Vohl durch vergleichende Destillationen von Torf in horizontalen, in vertikalen Retorten und in Schweißöfen.

Folgendes sind die Resultate, wobei

- I. die Resultate der Horizontalretorte,
- II. die der vertikalen Retorte,
- III. die des Schweißofens, wie er in England gebräuchlich ist, enthalten.

100 Gewichtstheile französischer Torf gaben:

	I.	II.	III.
Theer	5,590	4,672	2,699
Ammoniakwasser	38,654	38,899	39,087
Rückstand . .	38,400	38,390	28,933
Gas-Verlust . .	17,356	18,039	29,381
	100,000	100,000	100,000

100 Gewichtstheile schottischer Torf gaben:

	I.	II.	III.
Theer	9,085	6,399	4,169
Ammoniakwasser	37,875	38,466	38,566
Rückstand . .	31,500	31,511	29,212
Gas-Verlust . .	21,540	23,624	28,053
	100,000	100,000	100,000

Der Theer hatte folgende specifische Gewichte:

	I.	II.	III.
französ. Torf .	0,920	0,970	1,006
schottischer Torf	0,935	0,970	1,037

Der rectificirte Theer gab an gereinigten Producten:

	I.		II.		III.	
	französisch	schottisch	französisch	schottisch	französisch	schottisch
Turfol	21,607	20,399	15,310	13,066	5,190	5,001
Gas oder Schmieröl . .	30,688	32,675	31,869	35,708	43,336	45,085
Paraffin	3,066	6,309	5,006	7,066	2,100	3,166
Kreosot und Karbolsäure	32,106	34,543	32,212	36,378	18,911	19,231
Theerdestillationsrückstand						
und Verlust bei der Re-						
nigung	13,533	7,074	15,603	7,782	30,463	27,517
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Aus diesen Resultaten geht demnach hervor, dass die grösste Ausbeute die Horizontalretorte liefert, die geringste der Schweißofen, und in der Mitte steht die Vertikalretorte.

In der Horizontalretorte ist ferner die Destillationszeit die kürzeste und die Gasmenge die geringste. Beim Schweißofen werden Theer und kohligter Rückstand durch eine zu grosse Sauerstoffzufuhr verbrannt. Wir werden weiter unten Gelegenheit haben, das Prinzip der Schweißöfen näher kennen zu lernen.

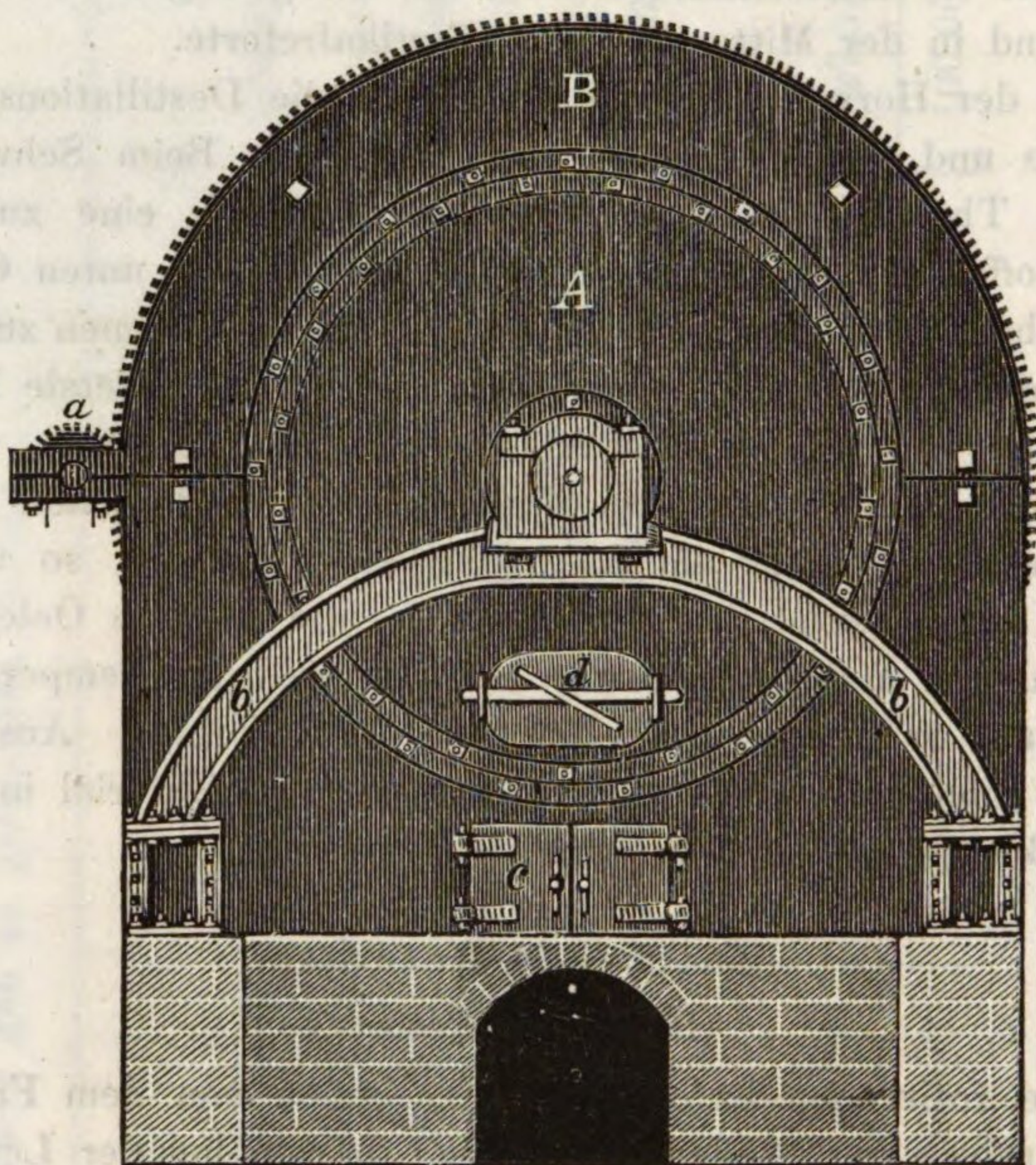
Diejenige Retorte, bei welcher das zu destillirende Material durch und durch zum gleichmässigen Glühen gelangt, wird die beste sein; denn wenn die Hitze auf den einen Theil des Retorteninhaltes stärker als auf einen andern wirkt, so wird der erstere überwiegend permanentes Gas und unreine Oele liefern, während der andere vielleicht eine so niedrige Temperatur erhält, dass er überhaupt keine Oele hervorbringt. Aus diesem Grunde sind rotirende Retorten, welche das Material in beständiger Bewegung erhalten, eingeführt worden.

Rotirende Retorten.

(Revolving Retorts.)

Die rotirenden Retorten wurden schon von dem Franzosen Gingembre und Andern vor vielen Jahren bei der Leuchtgasgewinnung in Anwendung gebracht, aber wegen ihrer Kostspieligkeit und complicirten Construction wieder aufgegeben. Seit dem Januar 1858 wurden mehrere Patente in den Vereinigten Staaten für diese Art Retorten in ihrer Anwendung zur Gewinnung von Oelen aus Kohlen, bituminösen Schiefern u. s. w. bewilligt. In einigen Etablissements sind dieselben gegenwärtig im Gebrauch. Sie bestehen aus eisernen oder thönernen Cylindern, häufig sechs Fuss im Durchmesser und acht Fuss Länge, an jedem Ende von einer Achse unterstützt. Die Dämpfe entweichen an der der Feuerung gegenüber liegenden Seite, durch die an dieser Stelle durchbohrte Welle selbst. Die Füllung geschieht durch ein Mannloch auf die gewöhnliche Weise. Sie werden durch eine Dampfmaschine in Bewegung gesetzt und machen zwei oder mehr Umdrehungen in der Minute. Die Vortheile dieser Construction liegen darin, dass das Material beständig durch die

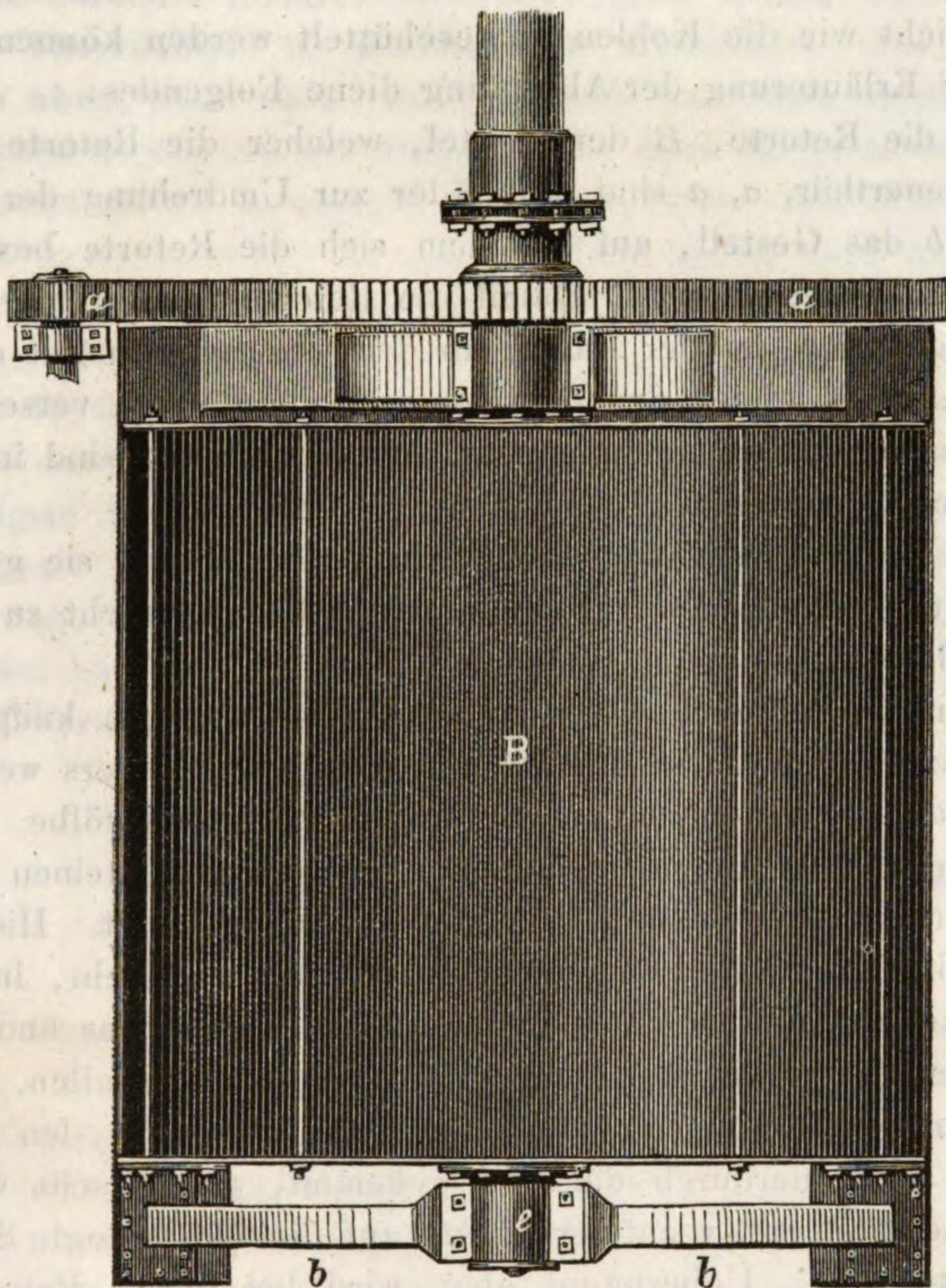
Figur 9.

*Rotirende Retorte.*

Vorder-Ansicht.

Bewegung des Cylinders umgeschüttelt wird, wodurch jeder Theil des Inhaltes von Zeit zu Zeit mit der erhitzten Oberfläche in Berührung kommt, so dass er in viel kürzerer Zeit zersetzt wird, als es in einer feststehenden Retorte der Fall sein könnte, wodurch gleichzeitig eine nicht unbedeutende Ersparniss von Brennmaterial sich ergibt. Eine Retorte obiger Dimensionen wird sechs Füllungen gewöhnlicher Cannelkohle, jede von einer Tonne, in 24 Stunden verschweelen. Die gegen die rotirenden Retorten geltend gemachten Einwendungen, sind ihre Kostbarkeit und der Umstand, dass sie leicht in Unordnung gerathen. Sie zermahlen ferner die Kohlen fast zu Pulver, wodurch der Uebelstand eintritt, dass dieser Kohlenstaub mit den flüchtigen

Figur 10.

*Rotirende Retorte.*

Grundriss.

Oelen fortgeführt wird, leicht die Kühlschlangen ausfüllt, und durch die Vermischung mit dem Oel, die Kosten der Reinigung des letzteren erhöht. Aber andererseits sind die Schnelligkeit, womit die Kohlen destillirt werden können und die Ersparniss des Brennmaterials gewiss nicht wenig ins Gewicht fallende Momente.

Die rotirenden Retorten können nicht zur Destillation eines

der weicheren Bitumen angewendet werden. Diese Substanzen schmelzen und hängen sich an die Wandung der Retorte an, so dass sie nicht wie die Kohlen umgeschüttelt werden können.

Zur Erläuterung der Abbildung diene Folgendes:

A ist die Retorte, *B* der Mantel, welcher die Retorte umhüllt, *C* Feuerthür, *a, a* sind die Räder zur Umdrehung der Retorte, *b, b* das Gestell, auf welchem sich die Retorte bewegt, *d* das Fülloch der Retorte. Damit die Retorte zur Füllung von Aussen zugänglich, ist der Mantel an der vordern Stirn mit einer runden Oeffnung, gleich dem Durchmesser der Retorte versehen; die Einfassung dieser Oeffnung und die der Retorte sind in Figur 9 durch 2 concentrische Ringe veranschaulicht.

Diese Einfassungen müssen abgedreht sein, damit sie genau in einander passen und der Bewegung der Retorte nicht zu viel Oeffnung lassen.

Hieran dürften sich noch folgende Bemerkungen knüpfen: Zum Schutze gegen die schädliche Einwirkung des Feuers wendet man bei den Retorten entweder durchbrochene Gewölbe oder Charmottunterlagen an; auch bringt man wohl von Steinen eine Unterstützung an, welche gleichzeitig die Züge bildet. Hierbei stellen sich nun im Betriebe fortwährend Störungen ein, indem oft einzelne Steine aus den Gewölben, denen man aus anderen Rücksichten nur wenig Spannung geben kann, herausfallen, oder es springen Steine von der Abplattung und fallen in den Zug. Einerseits wird hierdurch der Zug gehemmt, andererseits wirkt die Flamme jetzt erst recht zerstörend auf die blossgelegte Stelle der Retorten ein. Ueberhaupt aber wird bei dieser Retorteneinmauerung die den eisernen Retorten zu Gute kommende Ersparniss an Brennmaterial durch die Anwendung dieser Schutzmittel wieder aufgehoben. Andererseits gelangen aber oft Substanzen zur Destillation, bei denen ihres an und für sich hohen Werthes eine Ersparniss von Brennmaterial entweder keine Rolle spielt oder einen geringeren Verlust mit sich bringt, als den durch die Zersetzung der Oele in permanente Gase, wenn sie ohne Gewölbe destillirt werden.

Wesentlich trägt zur Conservirung der Retorten eine gut construirte und richtig gehandhabte Feuerung bei. Was die

Legung von Zügen oberhalb der Retorten anbelangt, so sind diese durchaus nicht zu verwerfen, wenn sie nur die Verdichtung der Theerdämpfe in den Retorten verhindern sollen. Verlangt man aber, dass auch ein Abtreiben von Oelen stattfinden soll, so kann dies leicht zur Folge haben, dass die gebildeten Kohlenwasserstoffe als Leuchtgas fortgehen, oder dass selbst letzteres noch zersetzt wird. In diesem Falle findet man an den überhitzten Stellen abgesonderte Kohle, und in den nicht verdichtbaren Gasen eine überaus grosse Menge Wasserstoffgas.

Wirft man nun, nachdem was bisher über die Retorten gesagt worden ist, die Frage auf: welches ist die wirksamste und billigste Retorte, um Oele aus bituminösen Substanzen zu gewinnen? so muss die horizontale elliptische Retorte obenan gestellt werden, ihr dürfte die rotirende Retorte, welche, wenn es sich darum handelt, in der kürzesten Zeit die grösste Quantität Oel zu liefern, wohl an die Seite gestellt werden.

K o k s ö f e n .

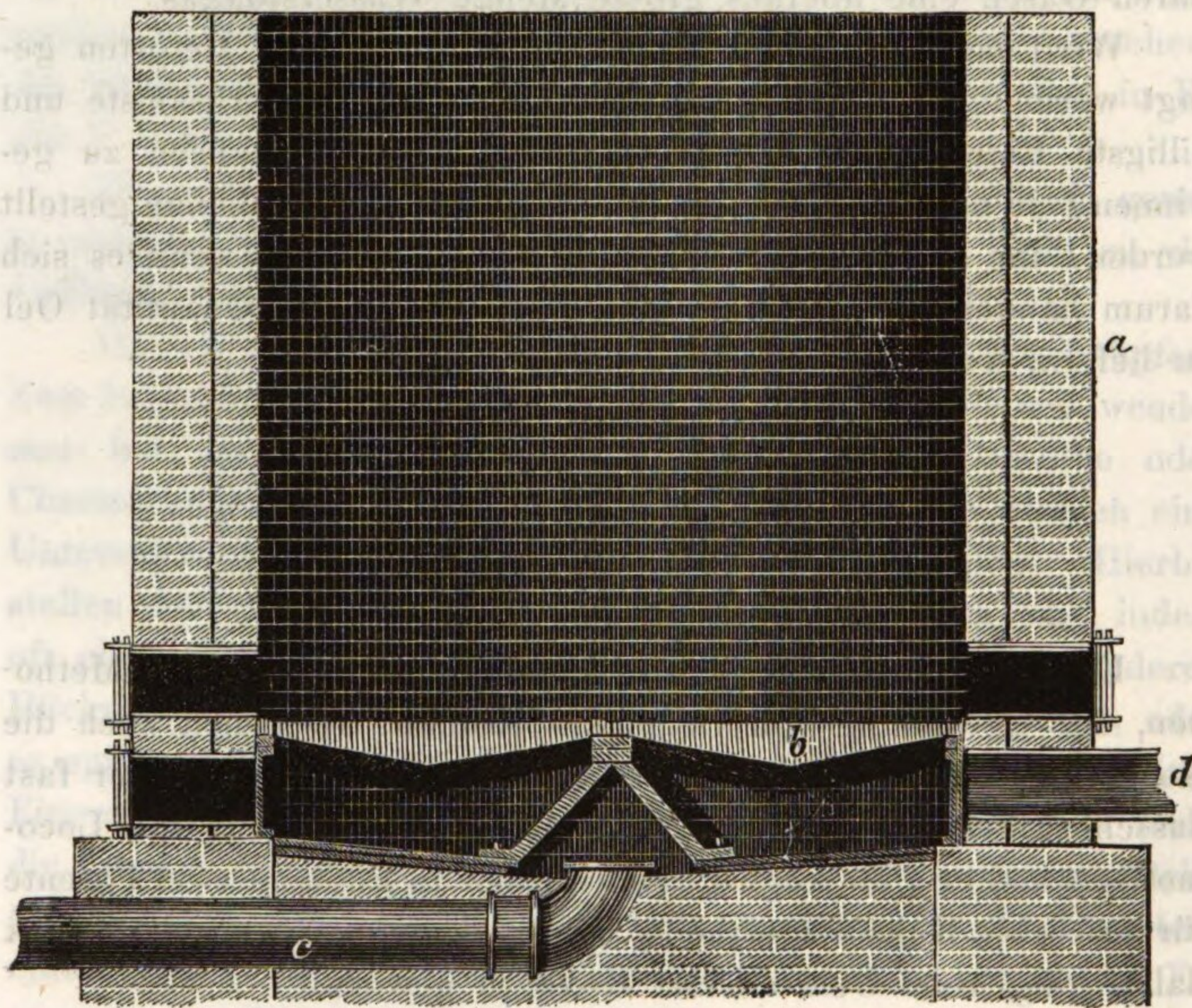
Unter den zahlreichen zur Anwendung gelangenden Methoden, der Gewinnung von Oelen aus Kohlen, verdienen auch die Koksöfen einige Aufmerksamkeit. Dieselben dienten bisher fast ausschliesslich zur Erzeugung des Brennmaterials für die Locomotiven und erst im August 1853 wurden in England zwei Patente für aufrechte Koksöfen ertheilt, bei welchen der eigentliche Zweck dahin ging, rohe Oele anstatt Koks zu gewinnen.

In diesem und in anderen Fällen werden die Kohlen in grossen perpendikulären Kegeln oder Cylindern von Mauerwerk geschichtet. Die untersten Schichten werden in Brand gesteckt, und in dem Maasse, als die Hitze nach oben fortschreitet, die flüchtigen Stoffe des darüber befindlichen Materials von der selbst erzeugten Hitze, und ohne die Hülfe irgend einer äusseren Wärmequelle ausgetrieben.

Die Abführungsröhren sind im obern Theile des Ofens ange-

bracht und stehen mit einem Condensator, in welchem die Oele sich abscheiden, in Verbindung. Der zunächst liegende Einwurf, der sich gegen diese Methode der Oelgewinnung geltend machen lässt, ist der in Bezug auf die Zulassung der Luft zu dem Material, in Folge dessen zum Theil eine Verbrennung, und nicht eine vollständige Destillation stattfindet. Um diesen Uebelstand zu

Figur 11.



K o k s - O f e n.

Durchschnitt.

umgehen, nahm Little im Jahre 1854 in England ein Patent, dessen Eigenthümlichkeit darin besteht, durch das Feuer einen mässigen Luftstrom zu führen, so dass bei ungenügender Menge von Sauerstoff eine Verbrennung des gesamten Materials verhindert und die Destillation durch die Hitze, welche die aus dem

Material selbst hervorgehenden Gase erzeugen, weiter geführt wird. Die in dem Koksöfen befindlichen Kohlen werden zuerst am Boden entzündet, hierauf ein Luftstrom durch das Feuer geführt und nach eingeleiteter Destillation die Destillate vermöge eines Aspirators aus dem Ofen entfernt und den Condensatoren zugeführt.

In neuester Zeit sind in den Vereinigten Staaten Patente für ähnliche Koksöfen ertheilt worden. Bei einem derselben werden die Destillate von Oben nach Unten geführt, also in entgegengesetzter Richtung, als bei dem eben beschriebenen Verfahren.

Es befindet sich zu diesem Zwecke am unteren Theile des Ofens das Abführungsrohr, welches mit einer exhaustirenden Pumpe in Verbindung steht. Nachdem man nämlich eine Schicht Holz im oberen Theile des Ofens entzündet und eine Lage glühender Kohlen über das zu destillirende Material ausgebreitet, wird ein Luftstrom nach Unten hervorgerufen, und damit so lange fortgefahren, bis alle flüchtigen Substanzen aus dem Material ausgetrieben sind. *) Eine Ersparniss bei dieser Methode ist indessen sehr zweifelhaft, da das Material im Ofen selbst keine genügende Hitze erhalten kann, ohne die Zuführung von Sauerstoff, und dieser, wenn er zugelassen wird, bringt mehr oder weniger wirkliche Verbrennung hervor, welche die Quantität der Oele vermindert.

Ausser den Koksöfen existiren eine grosse Zahl sogenannter Schacht- oder Schweißöfen mit den mannigfaltigsten Constructionen. Dieselben beruhen im Wesentlichen auf dem Prinzip der in neuester Zeit mit so grossem Erfolge angewendeten Gasgeneratoren, nur mit dem Unterschiede, dass bei letzteren die Gewinnung von Gasen, bei ersteren die des Theers erzielt werden

*) Einen derartigen Ofen zeigt Fig. 11, wobei *a* die Umfassungswände aus Mauersteinen sind, *b* eiserne Roste, auf welchen die Kohlen geschichtet sind. Die Oeffnungen der letzteren lassen den Theer nach unten fliessen, welcher durch das Rohr *c* abgeführt wird. Die Oeffnungen *d* unterhalb und oberhalb des Rostes dienen zur Reinigung und zur Herausschaffung des Koks.

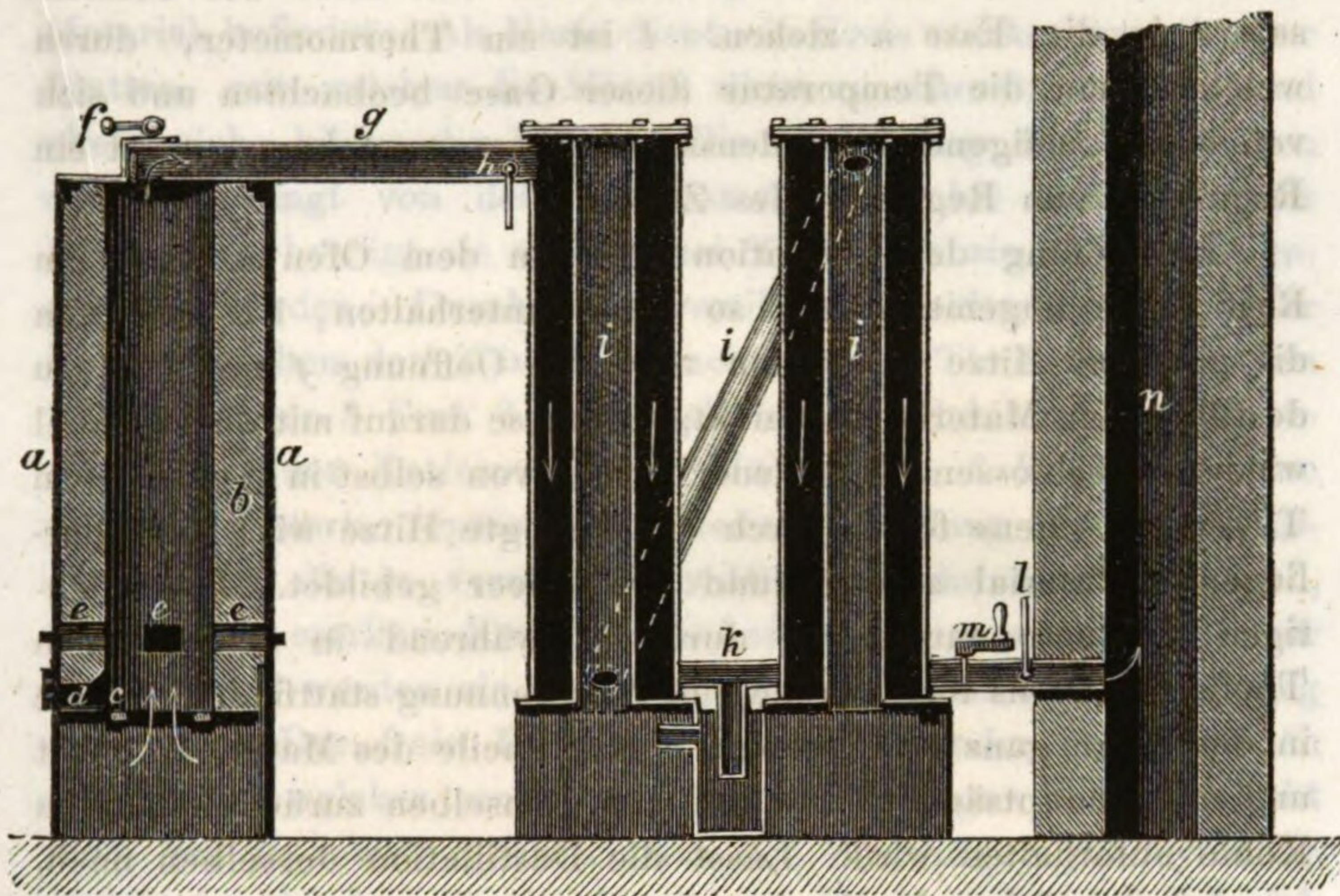
soll. Ein solcher Schachtofen besteht aus einem von Mauerwerk gebildeten, vollständig geschlossenen Cylinder, welcher bis oben hin mit Kohlen gefüllt ist. An dem unteren Theile des Ofens befindet sich eine Oeffnung zur Zuführung von Luft, während oben ein Theerabführungsrohr mündet. Die einzuführende Luft dient dazu, die untere Schicht der Kohlen zu verbrennen und die dadurch entwickelte Hitze zur Destillation der oberen Schichten zu benutzen. Sobald diese in Koks verwandelt, wird unten die Asche ausgeräumt, die Koks fallen nach und machen einer neuen Füllung Platz.

So wichtig auch das bei diesen Oefen angewendete Prinzip ist, zeigt es in der Praxis mannigfache Uebelstände. Zunächst bilden sich in dem meist pulverförmigen Material Versetzungen und falsche Kanäle, durch welche noch sauerstoffhaltige Luft zu den Destillationsproducten gelangt, den Wasserstoff derselben vorzugsweise oxydirt, Kohlenstoff ausscheidet und somit einen schlechten, wenig leichtflüchtige Oele, dagegen viel Asphalt und Kreosot haltenden Theer gewinnen lässt. In gleicher Weise wirkt auch vielleicht die unten beim Verbrennen des Koks gebildete Kohlensäure, indem sie mit den Kohlenwasserstoffen wahrscheinlich Kohlenoxyd und Wasser bildet. Der hauptsächlichste Uebelstand ist wohl aber der, dass die Masse des beigemischten Gases eine wirksame Condensation unmöglich macht. Beim Eintritt in das Condensationsrohr sind Theerdämpfe und permanente Gase auf das Innigste gemischt. Beim Abkühlen schlägt sich der Theer sehr bald in höchst feinen Tröpfchen nieder, die nun vom Gasstrom umhüllt und weiter getragen werden. So lang und vielfältig auch die Condensationsvorrichtungen sind, so wird doch immer ein gewisser Theil des Theers durch das wie ein gelber Nebel erscheinende permanente Gas mit fortgeführt.

Ein Schweelofen von einfacher Construction, welcher als einer der besten dieses Prinzips gerühmt wird, ist der von Bellford. Vermittelst dieses Ofens werden Cannel- und Parrotkohle, Schieferkohle, namentlich auch in Irland Torf destillirt.

Die Construction des Bellford'schen Ofens zeigt die folgende Figur. *a*, *a* cylindrischer Ofen, in welchem die Destillation des anzuwendenden bituminösen Materials vorgenommen wird,

Figur 12.

*Bellford's Schweißlofen.*

indem man in demselben zugleich durch Verbrennung eines Theiles dieses Materials die erforderliche Hitze erzeugt; er fasst etwa drei Tonnen des Materials. Die innere Wand wird durch feuerfeste Steine *b* gebildet, die von den Eisenplatten *a* umgeben sind.

c ist der Rost, aus wegnehmbaren Stäben bestehend. Für den Fall, dass die Asche nicht locker bleibt, sondern zusammen sinkt, ist eine dicht verschliessbare Oeffnung *d* vorhanden, durch welche man solche Asche herauszieht. *e, e* Luftlöcher, welche geöffnet werden, wenn der Rost sich verstopft, *f* der Deckel, *g* das Rohr, durch welches Destillations- und Verbrennungsproducte abziehen, *h* ein darin angebrachtes Thermometer, nach welchem das Feuer im Ofen geleitet wird, dass die abziehenden Gase und Dämpfe keine höhere Temperatur als 315° C. haben. *i, i, i* ist der Condensator, welchen man bei 15° C. Lufttemperatur durch überlaufendes Wasser abkühlt, dessen Inneres sich aber nie unter 10° C. abkühlen darf.

Der verdichtete Theer fließt durch das Rohr *k* in das Theerbassin ab, während die Gase aus dem Ende des Condensators in die Esse *n* ziehen. *l* ist ein Thermometer, durch welches man die Temperatur dieser Gase beobachten und sich von einer genügenden Condensation überzeugen kann. *m* ist ein Regulator zum Reguliren des Zuges.

Im Anfang der Operation wird in dem Ofen *a* auf dem Rost Feuer angemacht und so lange unterhalten, bis der Ofen die gehörige Hitze hat; dann wird die Oeffnung *f* mit dem zu destillirenden Material beschickt, und diese darauf mit dem Deckel wieder verschlossen. Das Feuer brennt von selbst in dem unteren Theile des Ofens fort. Durch die erzeugte Hitze wird das überliegende Material zersetzt und der Theer gebildet. Die flüchtigen Producte entweichen durch *g*, während in dem unteren Theile des Ofens fortwährend eine Verbrennung stattfindet, welche in der Folge ganz und gar von einem Theile des Materials selbst und zwar hauptsächlich von der aus demselben zurückbleibenden Kohle unterhalten wird. Lässt die Destillation desselben nach, so wird der Ofen durch *d* entleert und dann sofort wieder beschickt.

Solche Oefen sind für nur bitumenhaltige Körper indessen nicht geeignet, weil dieselben keinen freien Kohlenstoff enthalten, also kein Koks bilden können. Die zur Destillation erforderliche Hitze müsste demnach auf Kosten des Bitumens selbst resp. der Oele desselben geschehen.

Für solche Zwecke bringt nun Vohl am Fusse des Schachtovens einen Rost an, der von Aussen mit Brennstoffen beschickt wird, und überspannt den Feuerraum mit einem durchbrochenen Gewölbe, worauf das zu destillirende Material von oben durch einen Fülltrichter gefüllt und seitlich herausgezogen werden kann.

Wagenmann hat einen Schachtoven construirt, bei welchem sich die Feuerung oben befindet und worin die Verbrennung und die Destillation durch Saugpumpen von oben nach unten geleitet wird.

Beachtenswerth und hinsichtlich der Construction von anderen derartigen Oefen abweichend ist der patentirte Schweetlofen von Unger. Derselbe besteht aus einem etwas konisch zulaufenden,

16 Fuss hohen Doppelcylinder von guss- oder schmiedeeisernen Platten, zwischen dessen Wandungen sich das abzuschweelende Material befindet. Als Basis dient ein Kreis starker gusseiserner Platten, mit welchen die Mäntel dicht verschraubt werden, und eben solche bilden die Decke. Die Entfernung der Mäntel von einander hängt von dem Rohmaterial ab, bei klarer erdiger Braunkohle beträgt sie 6 Zoll, bei Torf kann sie auf 9 Zoll genommen werden. Durch acht vertikale Scheidewände wird der Raum zwischen den Mänteln in acht gleiche Theile getheilt, von welchen jeder 3 Fuss 6 Zoll breit ist, 28 Cubikfuss Inhalt besitzt bei einer Entfernung der Mäntel von 6 Zoll, und eine stehende Retorte repräsentirt. Jede Abtheilung hat zwei Abzugsröhren, die in verschiedener Höhe an der äusseren Wand, welche aus starkem Kesselblech besteht, angebracht sind; vor Kohlenstaub werden sie durch eine innen befindliche Vorrichtung geschützt. Der freie Raum als innerer Cylinder enthält einen Centralrost, welcher von einem Charmottesteingewölbe überdeckt wird, das an seinem ganzen, nach den Wendungen des Cylinders gerichteten Umfange schachbrettartig durchbrochen ist und sich in einem bestimmten Abstände von demselben kegelförmig bis zur ganzen Höhe des Cylinders fortsetzt, so dass eine gleichmässige Vertheilung der Hitze stattfinden kann und der untere Theil am stärksten erhitzt wird. Das Füllen geschieht durch einen auf jeder Abtheilung befindlichen Fülltrichter. Das Entleeren durch eine unten angebrachte Oeffnung, aus welcher die Koks gleich auf den Rost gezogen werden können. Jede Abtheilung hat ausserdem noch ein Dampfrohr, durch welches wenig gespannte Wasserdämpfe zugeführt werden, und ein Beobachtungrohr, welches bis an die Wandung des innern Cylinders reicht, durch welches man den Gang der Operation genau beobachten kann. Der Betrieb ist ein continuirlicher, indem aus dem Fülltrichter stets frisches Material nachsinkt, in dem Maasse, als das abgeschweelte von unten abgezogen wird. In einem solchen Ofen können täglich 80 bis 100 Tonnen abgeschweelt werden.

Während der Schweelofen sich auf das Prinzip der Vertikalretorten basirt, hat Schwarz einen Theerofen construiert,

welcher nach dem Prinzip der Gasgeneratoren, dennoch einige Aehnlichkeit mit dem Unger'schen Ofen hat. Er bildet eine Combination der Gasgeneratoren und Vertikalretorten.

Condensatoren.

Nächst der Form und Art und Weise, wie die Hitze bei den Retorten angewendet wird, ist der Condensator oder Kühlapparat, in welchem die flüchtigen Producte des Materials die flüssige Form annehmen von besonderer Wichtigkeit. Man kann zwei Arten von Condensation unterscheiden: 1) nach dem Prinzip der Luftkühlung, 2) nach dem Prinzip der Wasserkühlung.

Nach ersterem Prinzip sucht man die Abkühlung der Dämpfe dadurch zu bewerkstelligen, dass man dieselben einen sehr langen Weg zurück zu legen zwingt. Es ist sehr zweifelhaft, ob diese Methode der Condensation zweckmässig, da eine vollständige Verdichtung kaum davon zu erwarten ist, namentlich wird sie an heissen Sommertagen sehr unzuverlässig wirken, während im Winter der Theer in den weit vom Ofen entfernten Röhren in Folge der beigemengten Wasserdämpfe fest wird und sehr leicht eine Verstopfung derselben herbeiführen kann.

Die einfachste Form derartiger Luftcondensatoren sind mit Koks gefüllte eiserne Cylinder.

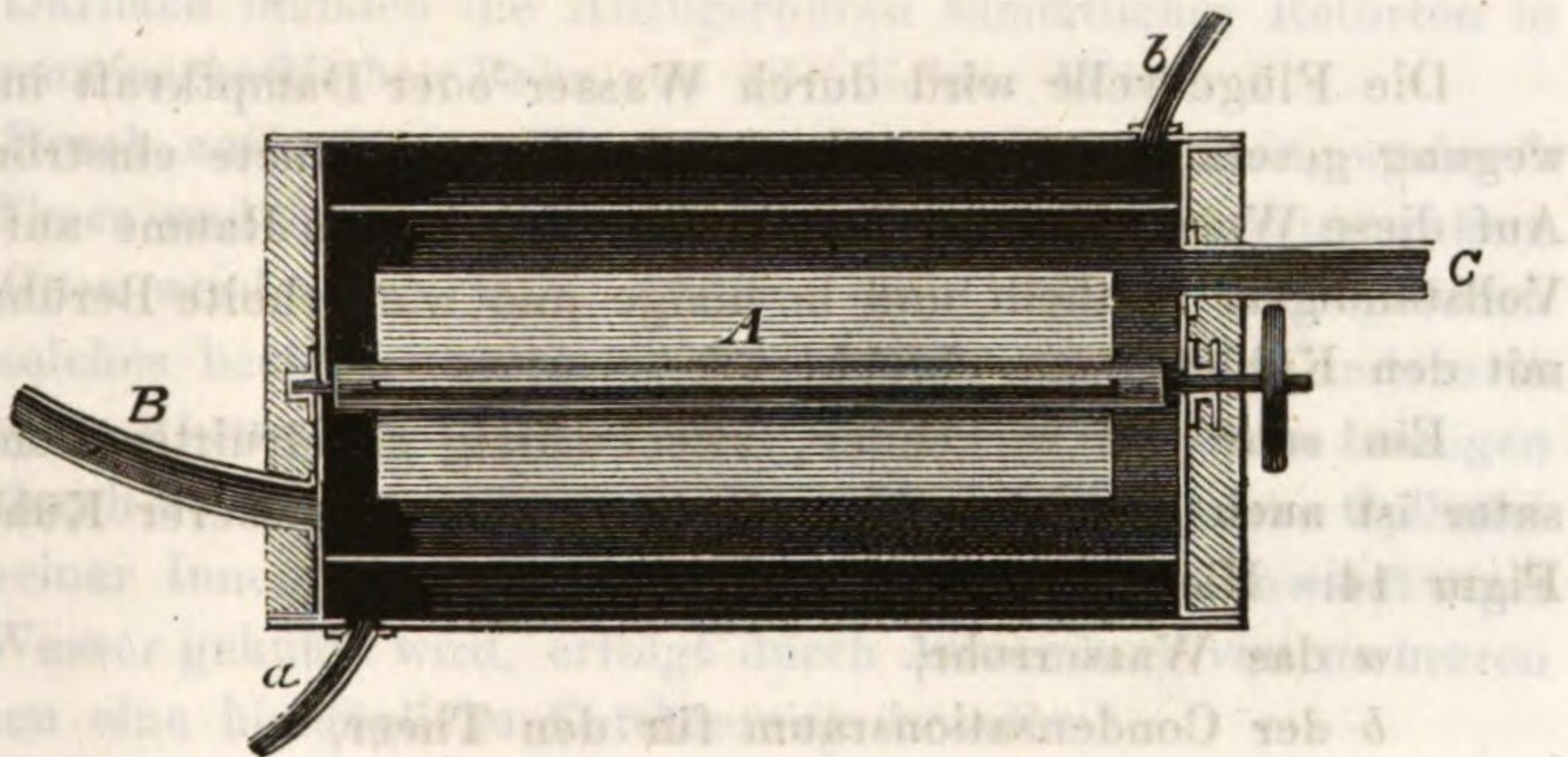
Auch die bei der Fabrikation des Leuchtgases allgemein angewendeten Condensatoren schliessen sich diesem Prinzip an.

Derartige Röhrencondensatoren finden sich natürlich nur bei grösseren Anlagen. Für einen kleineren Betrieb, namentlich bei geringerer Anzahl von Retorten, genügen oft schon Condensatoren aus der gewöhnlichen Kühlschlange bestehend, wie sie meistens in Brennereien angewendet wird — eine schlangenförmige Röhre, die durch eine Wassercisterne oder irgend ein offnes Gefäss mit Wasser geführt wird, und durch Zufluss des letzteren beständig kalt gehalten wird.

Da überhaupt wohl anzunehmen ist, dass sich in der Nähe einer jeden Fabrik ein genügender Wasservorrath befindet, so

wird auch eine Condensation mit Wasser immer die beste sein. Es giebt deren verschiedene Arten, z. B. eine Art, wo das Theerrohr mit einem Blechmantel umgeben ist, in dem das Wasser den Theerdämpfen entgegenfliesst; dieselbe ist zu verwerfen, da erstens bei nicht ordentlichem Zufluss von frischem Wasser das Wasser im Mantel sehr leicht in das Kochen geräth und den Mantel sprengt, zweitens dadurch, dass das Wasser dem Strome der Dämpfe entgegenfliesst, eine Abkühlung des schon condensirten Theers stattfindet, da ja am weitesten von der Retorte das Wasser am kältesten ist, ein Umstand, der besonders im Winter sehr unangenehm wird, da er das Abfliessen des Theers verhindert, und auch leicht ein Verstopfen des Abflussrohres zur Folge haben kann. Eine andere Methode, das Theerrohr in eine mit Wasser gefüllte Holzrinne zu legen, ist wegen leichten Faulen des Holzes nicht zu empfehlen.

Figur 13.

*Condensator mit Flügelwelle und äusserer Kühlung.*

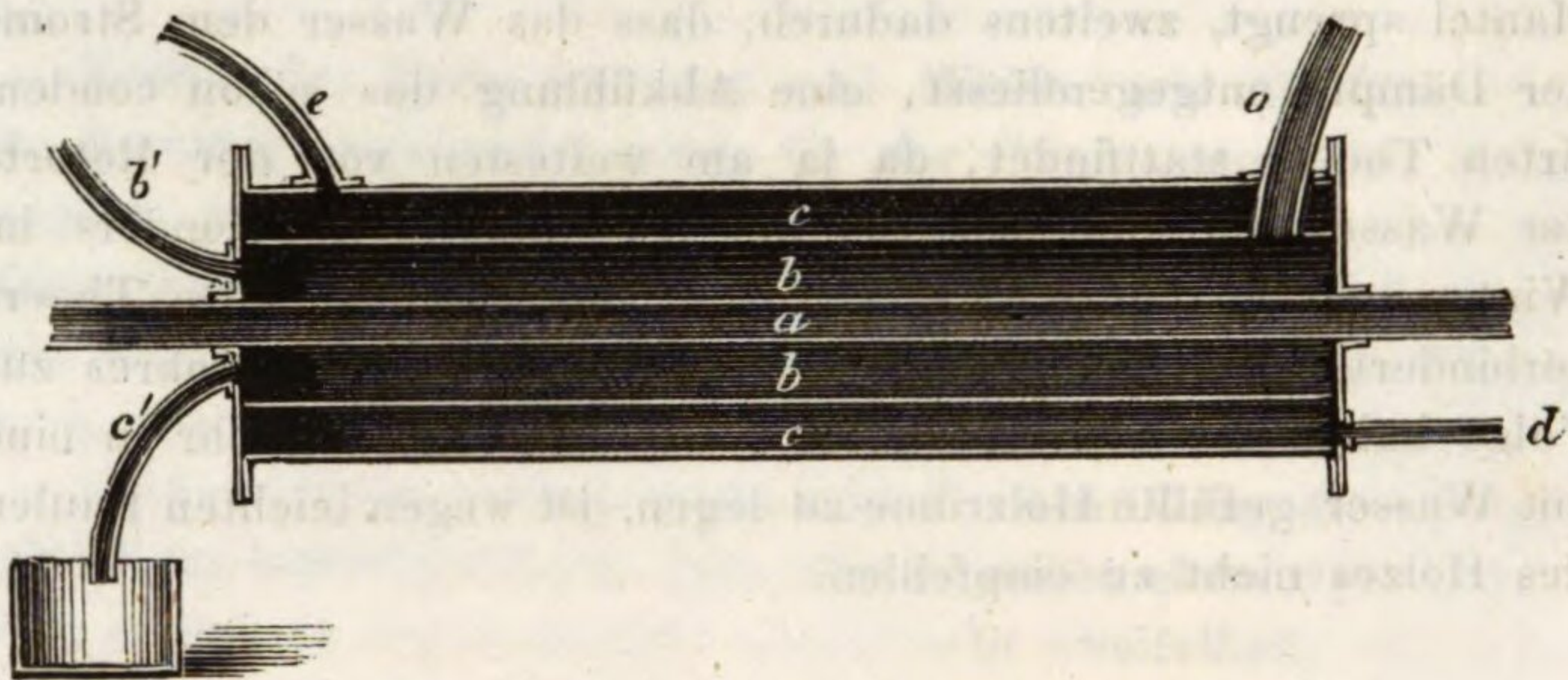
Von besonders guter Wirksamkeit und eigenthümlicher Construction sind die Condensationsapparate mit Flügelwelle und Wasserkühlung, welche durch die beifolgende Figur veranschaulicht werden. Figur 14. zeigt einen solchen Condensator mit Flügelwelle und äusserer Kühlung, wobei

A die Flügelwelle,

B das Eintrittsrohr für die Destillate,

C das Austrittsrohr für die Gase,
a das Eintrittsrohr für das Kühlwasser, und
b das Austrittsrohr für das Kühlwasser bedeutet.

Figur 14.

*Condensator mit äusserer Wasserkühlung.*

Die Flügelwelle wird durch Wasser oder Dampfkraft in Bewegung gesetzt, während die gasförmigen Producte einströmen. Auf diese Weise werden dieselben in dem innern Raume auf das Vollständigste zertheilt und in innige und wiederholte Berührung mit den Kühlflächen gebracht.

Ein sehr gut wirkender, zweckmässig construirter Condensator ist auch der folgende, mit innerer und äusserer Kühlung Figur 14. Hierbei ist

- a* das Wasserrohr,
- b* der Condensationsraum für den Theer,
- c* äussere Kühlung,
- o* Eintrittsrohr für Theerdämpfe,
- b'* Rohr für abgehendes Gas,
- d* Eintrittsrohr für Wasser,
- e* Austrittsrohr für Wasser,
- c'* Abflussrohr für Theer.

Die Wirkung desselben erklärt sich von selbst.

Als sehr zweckmässig empfiehlt sich ferner die Construction eines Condensationsapparates von Hess. Derselbe besteht aus in

Cement gemauerten Cannälen von bedeutender Weite, in denen das Theerrohr liegt, und in welchen Wasser in der Richtung der Theerdämpfe fliesst, so also, dass die Condensation am Abfluss des Theers in das Sammelbassin immer lauwarm ist und der Theer Winter und Sommer gleichmässig gut läuft; ausserdem werden die Theerdämpfe, die sich noch nicht condensirt haben, durch ein System Röhren, die gleichfalls in einem mit Wasser gefüllten Kasten stehen, geleitet. Es ist dieses System bei Weitem dem vorzuziehen bei dem die Röhren frei stehen und vermittelst einer Brause begossen werden, da dadurch gerade in den Bogen der Röhren eine Condensation oder vielmehr ein Erstarren des Theers herbeigeführt wird, welches zur Verstopfung leicht Anlass geben kann, während bei dem mit Wasser gefüllten Kasten stets das Warme nach Oben steigt und dort abläuft, also oben immer der Theer geschmolzen bleibt.

Auch von Hübner ist ein sehr zweckmässig construirter Condensationsapparat angegeben worden.

Darnach münden die Abzugsröhren sämmtlicher Retorten in ein gemeinschaftliches Rohr von 18" lichter Weite.

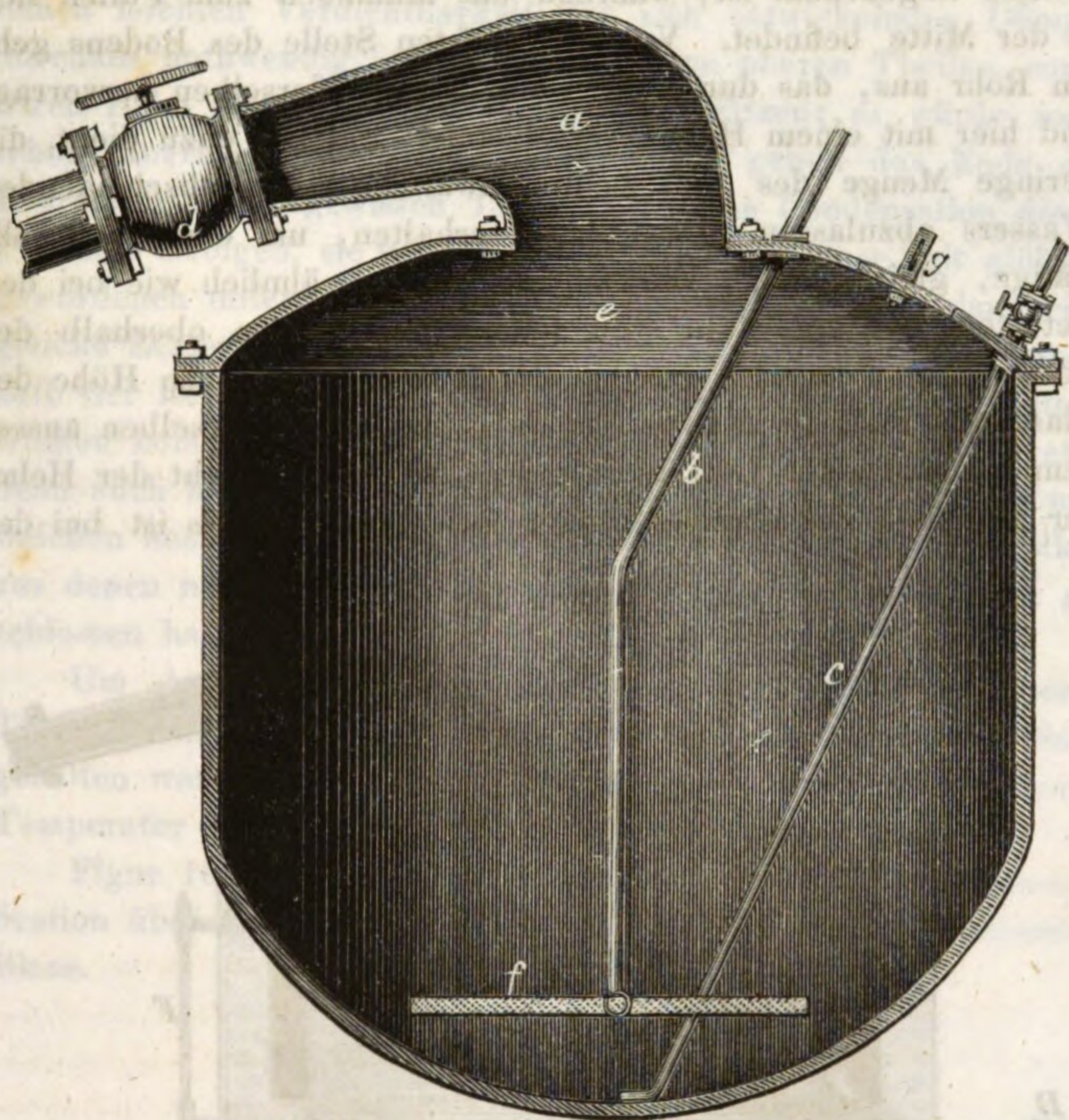
Durch auflaufendes Wasser wird dasselbe gekühlt, wodurch der Theer und das Wasser condensirt werden. Die weiter gehenden Gase werden durch ein System von Condensatoren geleitet. Ein solches besteht aus einem Rohr, das von einem andern in geringem Abstand ringförmig umgeben wird. Die Gase bewegen sich durch den so gebildeten Raum, und indem der innere Cylinder auf seiner Innenwand, der äussere auf seiner Aussenwand stets mit Wasser gekühlt wird, erfolgt durch Anwendung von mehreren solchen eine hinlängliche Enttheerung derselben.

D i e B l a s e n .

Die Mannigfaltigkeit der zur Destillation bituminöser Substanzen und weiterer Producte dienenden Blasen kommt der der Retorten ziemlich gleich. Die Erfahrung hat zu der fast allgemeinen Anwendung von gusseisernen Blasen zu genannten Zwecken geführt. Sie sind mit concaven und convexen Böden,

mit halbkreisförmigen und glatten Deckeln, einige breit und flach, andere hoch und cylinderförmig construirt, einige sind in Dampfmäntel gestellt, viele dem freien Feuer ausgesetzt worden. Die verschiedenen Ansichten, welche unter den Oelproducenten über die Zweckmässigkeit dieser Constructionen herrschen, verhindern, dass irgend eine bestimmte Form allgemein angewendet werde. An manchen Orten wählte man das Material der Blasen nicht aus Gusseisen, sondern aus Kesselblech, wenn aber eine hohe Temperatur erforderlich ist und derartige Apparate der directen Wirkung des Feuers ausgesetzt sind, werden sie sehr bald zerstört oder fangen an den Nieten undicht zu werden an. Wenn die Hitze über 250° C. steigt, was bei der Destillation der schweren Oele und von Paraffin nothwendig ist, so sind sie in Gefahr durchzubrennen, wenn sie nicht durch die Zulassung des Dampfes geschützt und vor dem Feuer des Ofens bewahrt sind. Mag aber die Blase von Gusseisen oder von Eisenblech sein, so ist es immer unzweckmässig das Oel so weit abzutreiben dass auf dem Boden sich Koks festsetzt. Um die Entwicklung der Oele zu erleichtern, hat man Rührwerke in der Blase angebracht, wodurch das Material während der Destillation durchgerührt wird. Häufig kommt es indessen bei solchen Vorrichtungen vor, dass dem Gasstrom eine Menge kleiner Substanzen zugeführt werden, welche derselbe nach Aussen in die Kühlschlangen mit fortreisst und diese verunreinigt. Ueber die Grösse der Blasen herrschen ebenfalls sehr widersprechende Ansichten, und sind dieselben bis zu einer Grösse von 1300 Gall. Inhalt construirt worden. Indessen haben derartige Apparate doch sehr auffallende Schattenseiten, namentlich in Bezug auf die Schnelligkeit ihrer Thätigkeit und ihres Betriebes. Es sollten die grössten Blasen, namentlich diejenigen, welche zur Destillation roher Oele benutzt werden, nicht über einen Inhalt von 100 Ctr. hinausgehen, während zur Raffinirung der Oele, wobei sich kein Koks, resp. nur geringe Mengen Unreinigkeiten ausscheiden, ein durchschnittlicher Inhalt von 50 Ctr. genügt. Der Deckel, auf welchem sich der Helm befindet, muss von mässig concaver Krümmung sein.

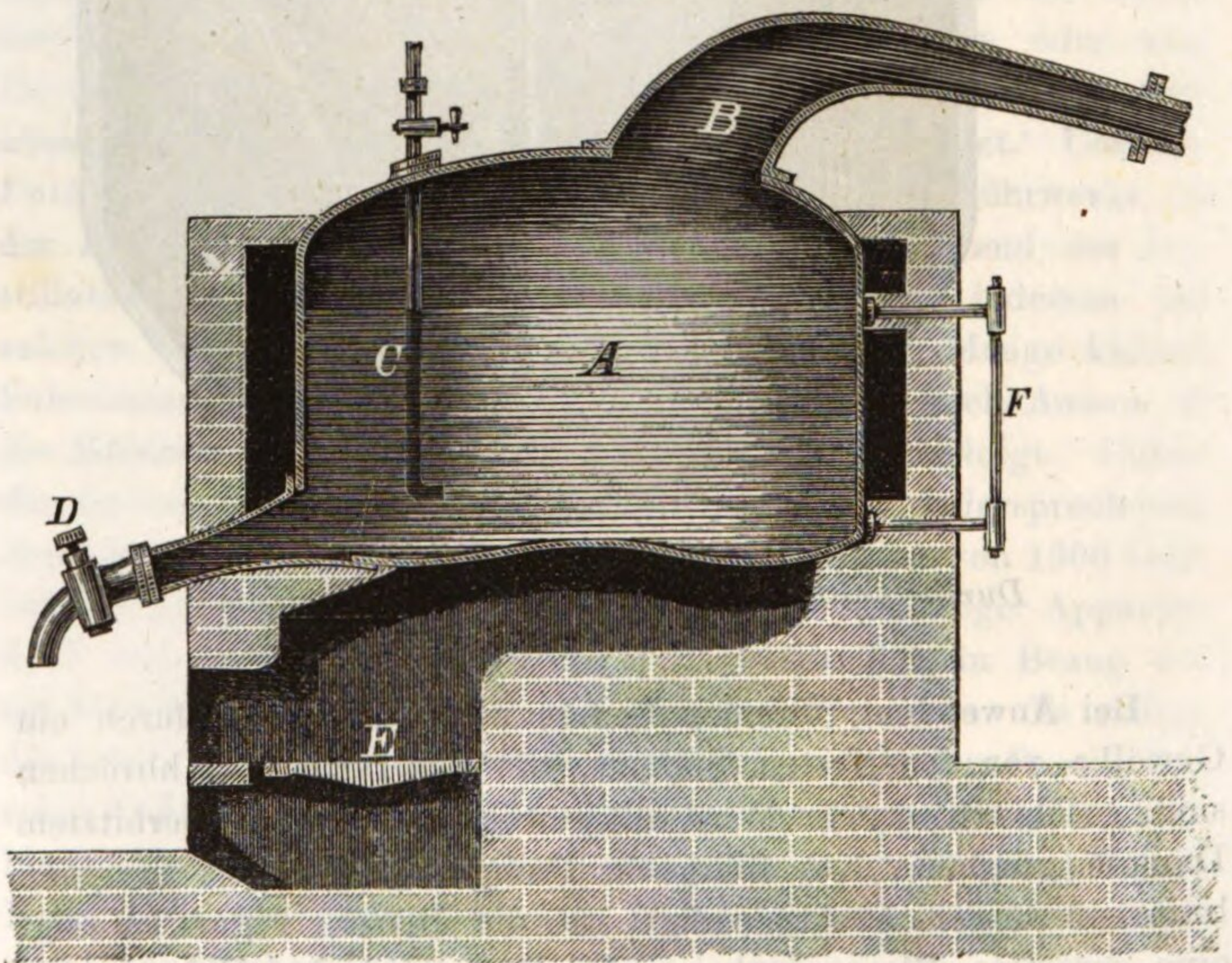
Figur 15.

*Durchschnitt einer gusseisernen Blase mit Helm.*

Bei Anwendung directen Feuers muss die Blase durch ein Gewölbe von feuerfesten Steinen, die gitterartig durchbrochen sind, geschützt werden. Wird mit gewöhnlichem oder überhitztem Dampfe gearbeitet, so führt ein Dampfrohr, welches in einen brausenförmigen Ansatz endigt, in die Blase. Figur 15 zeigt eine derartige Blase, wobei *e* der Deckel, *a* der Helm und *d* eine Vorlage mit Ventil ist. *g* ist das Mannloch, *b* das Dampfrohr und *c* das Abblaserrohr.

Hübner wählt niedrige Blasen, deren Helm auf denselben seitlich angebracht ist, während das Mannloch zum Füllen sich in der Mitte befindet. Von der tiefsten Stelle des Bodens geht ein Rohr aus, das durch die Ummauerung derselben hervorragt und hier mit einem Hahne versehen ist, welcher dazu dient, die geringe Menge des sich beim Anwärmen noch abscheidenden Wassers abzulassen. Die Blasen erhalten, um eine recht allmälige, gleichmässige Wirkung zu erzielen, ähnlich wie bei den Retorten, Gittergewölbe von feuerfesten Steinen oberhalb der Roste. Die Feuerluft geht in Zügen bis zur ganzen Höhe der Blase und über sie hinweg, so dass kein Theil derselben ausser dem Mannloch der Luft bloss gelegt ist, selbst nicht der Helm, der innerhalb des obersten Zuges sich befindet. Es ist bei der

Figur 16.

*Gusseiserne Blase mit Helm.*

Durchschnitt.

äusserst geringen latenten Wärmemenge und der damit verbundenen leichten Verdichtbarkeit der sich entwickelnden Dämpfe durchaus nothwendig, die Blasen in ihren oberen Theilen, sowie deren Helm vor jeder Abkühlung zu schützen; es würde sonst schon innerhalb der Blase, insbesondere gegen das Ende der Destillation einer gewissen Theermenge eine Condensation dieser Producte erfolgen, sie würden daher in den um diese Zeit glühend gewordenen untern Theil der Blase zurückfallen und dann eine gleiche Zersetzung erleiden wie die Destillationsproducte innerhalb der Retorten, wenn man deren oberen Theil zum heftigen Glühen kommen lässt. Bei solcher fehlerhaften Operation treten denn auch hier und dort gleiche Erscheinungen ein, d. h. es entweichen aus den Kühlapparaten eine Menge nebelartiger Gebilde, aus denen man wohl auf eine nicht genügende Condensation geschlossen hat.

Um der Verdichtung dampfförmiger Producte im oberen Theil der Blase vorzubeugen, müssen die Deckel möglichst flach gehalten werden, wodurch sie eine die Verdichtung verhindernde Temperatur behalten.

Figur 16 zeigt die Construction einer solchen zu Oelrectification über freiem Feuer sich vorzüglich eignenden gusseisernen Blase.

Kühltaschen.

Die Kühltaschen oder Condensations-Röhren für Blasen von angegebenem Inhalte müssen 100 Fuss lang sein, mit einem durchschnittlichen Durchmesser von vier Zoll, nach dem Ausflusse zu sich etwas verengend.

Sie werden gewöhnlich von Blei genommen, befinden sich in einem Behälter mit Wasser, durch welches sie auf der nöthigen Temperatur gehalten werden. Wird z. B. Paraffin abdestillirt, so muss das Kühlwasser bis 26 oder 38° C., am schnellsten und besten durch Wasserdampf erwärmt werden. Bei kalter Kühlung würde das Paraffin erstarren, die Kühltaschen ausfüllen und das Sprengen der Blase, sowie weitere davon herrührende gefährliche Folgen herbeiführen.

Mischgefässe.

Die Reinigung der Destillationsproducte geschieht endgültig, wie wir dies später betrachten werden, durch Mischung mit Säuren und Alkalien und wird ein um so reineres Product erzielt, je inniger und vollständiger dabei die Mischung der Oele mit jenen Agentien erfolgt.

Die Apparate, welche hierzu Anwendung finden, sind sehr mannigfaltiger Natur, von einfacher, sowie auch sehr complicirter Beschaffenheit. Während manche Fabrikanten sich mit hölzernen mit Blei ausgelegten Bottichen begnügen, wenden andere sehr sinnreich construirte Apparate an, unter denen namentlich der von Hübner hervorzuheben ist.

Er besteht aus zwei gusseisernen Cylindern, einem inneren und einem äusseren, von denen der innere zur Aufnahme, resp. zum Mischen der Flüssigkeiten bestimmt ist, und in welchen ein schmiedeeiserner, fein durchlöcherter Kolben, durch eine Kurbel bewegt auf und nieder geht. Am Kolben selbst sind, um einen regelmässigen Gang desselben zu erzielen, zwei Führungsstangen angebracht, welche durch Stopfbüchsen in dem Deckel des Cylinders hindurchgehen und ausserhalb desselben an einem Querstück das bei der Bewegung in einem Aufsatz auf der Maschine auf- und niedergeht, befestigt sind. Der äussere Cylinder oder Mantel des Apparates dient als Wärme- oder Kühlkammer des inneren Cylinders. Zum Wärmen der Flüssigkeit ist am äusseren Cylinder ein Dampfahn angebracht, zum Kühlen aber ein anderer Hahn, um hierdurch kaltes Wasser einlaufen lassen zu können. Zum Ablassen des condensirten Dampfwassers, wie auch des kalten Wassers dient ein dritter Hahn. Um beim Oeffnen des Dampfahns die kalte Luft aus dem Mantel lassen zu können, ist ein besonderer Hahn angebracht.

Unmittelbar an dem inneren Cylinder befinden sich Ablasshähne für die gemischten Flüssigkeiten, sowie deren andere am obern Theile zum Einfüllen der Oele und anderen Ingredienzien.

Um nun zunächst die Destillationsproducte von ihrem Gehalte an Kreosot, Karbolsäure, Piccamar, sowie allen übrigen

sauren, durch Natronlauge entfernbaren Substanzen zu befreien, füllt man den innern Cylinder mit den Oelen und setzt den Kolben durch Dampfkraft in Bewegung; ist dies geschehen, so bringt man die nöthige Quantität Lauge ein und bewirkt dadurch, dass der Kolben in der Minute circa 35 auf- und niedergehende Bewegungen macht, eine Mischung der Oele mit der Lauge. Diese Geschwindigkeit ist nothwendig, um eine Trennung der specifisch verschiedenen Flüssigkeit zu verhindern, und ist die Höhe von 3 Fuss des Mischcylinders zweckmässig, um die schwere Lauge und Säure nicht zu hoch heben zu müssen.

Nach erfolgter Mischung und ruhiger Trennung der Flüssigkeiten lässt man die reine und die kreosothaltige Lauge ab. Alsdann fügt man Wasser zu, um das dem Oel noch anhaftende carbolsaure Natron durch Auswaschen zu entfernen, wobei die Flüssigkeit wiederum durch den Kolben in Bewegung gesetzt wird. Während des Waschens wärmt man. Man wiederholt übrigens das Auswaschen so lange, bis die abgelassenen Waschwasser nicht mehr merklich alkalisch reagiren. Alsdann kommen die Oele in ein Bassin, worin man sie, damit sie sich vollständig vom Wasser trennen, längere Zeit der Ruhe überlässt.

Ein nach demselben Prinzip aber bedeutend einfacher construirter Apparat hat sich zum Mischen der Oele als ganz vorzüglich bewährt. Derselbe besteht aus einem Cylinder von Guss-eisen oder Schmiedeeisen von 3' Durchmesser, an dessen untersten Ende sich ein Ablassrohr mit Hahn befindet. In dem Cylinder bewegt sich ein an die Wandungen anschliessender Kolben aus einer $\frac{5}{8}$ " dicken eisernen Platte bestehend, welche siebförmig durchlöchert ist. Die Führungsstange des Kolbens geht durch ein Brett, welches über den Cylinder gelegt wird, und auf welchem der Arbeiter steht; im Uebrigen ist der Cylinder offen. Durch die auf- und niedergehende Bewegung des Kolbens erfolgt die Mischung der Flüssigkeiten, welche frei durch die Oeffnungen der Kolbenplatte fliessen können.

Viertes Kapitel.

Producte der trockenen Destillation von Holz; Holzessig; Holzgeist; Holztheer; Kreosot; Picamar; Kapnomor; Eupion; Paraffin; Cedriret; Pittacall; Pyroxanthin. — Producte der trockenen Destillation von Steinkohlen; Allgemeines; der Steinkohlentheer; Eigenschaften; Destillation desselben; Benzol; Nitrobenzol; Toluol; Xylol; Cumol; Cylol; Naphthalin; Nitroverbindungen des Naphthalins; Paraffin; Anthracen; Chrysen; Pyren; Carbonsäure; Anilin; Chinolin oder Leukolin; Picolin; Schlussbemerkungen. — Producte der trockenen Destillation von Braunkohle; Allgemeines; Braunkohlentheer; Photogen; Mineralöl; Solaröl; Hydrocarbur; Schieferöl; Maschinen-Schmieröl. — Producte der trockenen Destillation von Torf; Allgemeines; irländische Methode der Torfdestillation; vergleichende Resultate verschiedener Methoden; Verfahren von Vohl; Ausbeute an Oelen aus Torf; Turfol; Schmieröl; Asphalt u. s. w. — Destillationsproducte von Asphalt, Bitumen, Petroleum u. s. w.

Producte der trocknen Destillation von Holz.

Die Producte des in geschlossenen Gefäßen destillirten Holzes sind sehr zahlreich. Die harzreichen Hölzer geben hierbei von den harzärmeren wesentlich abweichende Resultate, sowie auch wiederum jede besondere Holzart ihre eigenthümlichen Substanzen liefert. Im Allgemeinen bestehen sie aus Gasen, wässriger Flüssigkeit, Theer und Koks. Bei der Destillation entwickeln alle zunächst mehr oder weniger Gase, welche durchweg aus Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sumpfgas und ölbildendem Gas oder leichtem

und schwerem Kohlenwasserstoffgas bestehen, ferner flüssige Producte, während in der Retorte die Holzkohle zurückbleibt.

Die flüssigen Producte bestehen aus dem Gemisch einer wässrigen Flüssigkeit, welche eine grosse Zahl von Substanzen in Lösung enthält und einer dunkelgefärbten, syrupartigen, dem eigentlichen Holztheer, welcher, da er in der wässrigen Flüssigkeit suspendirt und in Wasser unlöslich ist, sich nach kurzer Zeit bei ruhigem Stehen aus derselben abscheidet. Dieser Holztheer enthält auch die festen Producte der Destillation in den flüssigen gelöst oder suspendirt, von denen namentlich der Kohlenwasserstoff, Paraffin besonders bemerkenswerth ist. Das wässrige Destillat wird roher Holzessig genannt.

Flüchtige Producte der Holzdestillation.

H o l z e s s i g.

Der Holzessig ist von rothbrauner Farbe und eigenthümlichem Geruche; er besteht aus einer Menge verschiedener Körper, von denen die sogenannte Holz-Essigsäure oder Holzsäure am reichlichsten vertreten ist. Zu den flüchtigen Bestandtheilen des Holzessigs gehören zunächst der Holzgeist, die Acetone und verschiedene flüchtige Oele, Toluen, Xylen, Cumen; basische Körper, Ammoniak und eine sehr geringe Menge einer oder mehrerer flüchtiger organischer Basen, welche von den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Holzes herrühren; saure Körper, die oben erwähnte Essigsäure, theils frei, theils als essigsaures Methyl-oxyd, Kreosot nebst einer geringen Menge einer oder mehrerer flüchtiger Fettsäuren.

Wird der rohe Holzessig der Destillation unterworfen, so geht zuerst eine gelbliche Flüssigkeit über, welche die flüchtigen Bestandtheile des Holzessigs, als Holzgeist, Aceton u. s. w. enthält. Hierauf folgt saures Wasser, welches eine Auflösung der Säuren des rohen Holzgeistes bildet. Der eigenthümliche Geruch, sowie die gelbe Farbe des Destillats rühren von dem Gehalt an flüchtigen Oelen, wie Furfurol, Kreosot u. s. w. her. In

der Retorte bleibt eine klare, syrupartige, dunkelrothbraune Flüssigkeit von saurem, schwach bitterem Geschmacke, der Holzessigtheer zurück.

H o l z g e i s t.

Syn: Methylalkohol, Methyloxydhydrat. Die Zusammensetzung drückt die Formel $C_2 H_3 O + HO. - (C_2 H_4 O_2)$ aus. Die zuerst bei der Destillation des Holzessigs übergehende ätherartige Flüssigkeit, der rohe Holzgeist besteht hauptsächlich aus essigsaurem Methyloxyd, Aceton, Xylit, Mesit u. s. w. Die gelbliche Farbe desselben rührt theils von einer geringen Menge der flüchtigen Oele des Holzessigs, theils von einer gelblichen, sehr flüchtigen Flüssigkeit dem Furfurol und Pyroxanthogen her.

Will man den rohen Holzgeist rein erhalten, so muss derselbe, wie es im Grossen geschieht, am zweckmässigsten mit Kalkhydrat oder mit Kalkhydrat und kohlensaurem Natron rectificirt werden, wodurch ein Theil der fremdartigen Körper desselben, wie z. B. essigsaures Methyloxyd zersetzt werden, und man erhält alsdann den reinen Holzgeist, nur noch die Acetone: Aceton, Xylit, Mesit u. s. w. enthaltend, deren Trennung ausserordentlich schwierig ist, selbst wenn der Holzgeist nochmals mit Chlorcalcium und Aetzkalk behandelt, destillirt wird.

Nach Völkel ist der Holzgeist ein Zersetzungsproduct der Holzessigsäure. Er zeigt in seinen Eigenschaften sowohl, wie in seiner Zusammensetzung die grösste Analogie mit dem gewöhnlichen Alkohol, dem Aethylalkohol. Er besitzt einen brennenden Geschmack und spirituösen Geruch, ist sehr flüchtig, bei einem Siedepunkte von $65^{\circ} C.$, und hat ein specifisches Gewicht von 0,79. Wie der Aethylalkohol, brennt er ohne leuchtende Flamme, ist leicht entzündlich und besitzt für viele, namentlich harzige Körper grosses Löslichkeitsvermögen. Eine neue nicht unbedeutende Anwendung hat der Holzgeist in der neuesten Zeit gefunden, nämlich zur Auflösung der harzartigen Farbstoffe des Steinkohlentheers.

H o l z t h e e r.

Wie bereits bemerkt, ist der Holztheer eine syrupartige, dunkelbraune Flüssigkeit, welche sich aus den wässerigen Destillationsproducten des Holzes abscheidet. Er hat einen dem Holzessig sehr ähnlichen Geruch.

Bei seiner Destillation gehen zunächst mit saurem Wasser flüchtige, gelb gefärbte Flüssigkeiten von beständig steigendem Siedepunkte über, welche specifisch leichter als Wasser sind, und unter dem Namen Eupion zusammengefasst werden.

Bei fortgesetzter Destillation folgt auf das Eupion ein dickflüssiges, gelb gefärbtes Oel, das schwerer als Wasser ist. Wenn ungefähr die Hälfte des Theers abdestillirt ist, wird die rückständige flüssige Masse bei dem Erkalten fest und bildet dann das sogenannte schwarze Pech.

Das zweite, schwerere Destillat, besteht hauptsächlich aus den Oelen Kreosot, Kapnomor und Pyroxanthogen, welches durch Kali in Pyroxanthin verwandelt wird, sowie den Furfurolen.

Wird dieses specifisch schwerere Destillat mit concentrirter Kalilauge behandelt, so erfolgt eine Trennung zweier Flüssigkeiten, und zwar in der Art, dass ein Theil sich in der Kalilauge löst, ein anderer Theil aber auf derselben schwimmt. Letzterer besteht aus einer Flüssigkeit, die specifisch leichter als Wasser ist, und von Kali nicht angegriffen wird, während auf den ersteren Theil das Kali reagirt. Die alkalische Auflösung enthält das gesammte Kreosot, sowie Kapnomor, Pyroxanthin.

K r e o s o t.

Die Zusammensetzung ist $C_{24}H_{14}O_5$. Das Kreosot ist eine klare, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit durchdringendem Rauchgeruche und brennend scharfem Geschmack. Es ist vollständig flüchtig und nimmt am Lichte eine braune Farbe an. Das specifische Gewicht ist 1,04, und der Siedepunkt $208^{\circ} C$. Es ist in Aether, Alkohol, Essigsäure, Ammoniak u. s. w. löslich. Auf der Zungenschleimhaut bewirkt es einen weissen Fleck, coagulirt Eiweiss, wodurch vorübergehende Blutungen gestillt werden.

Das Kreosot hat überhaupt bemerkenswerthe antiseptische Eigenschaften.

Ein deutlicher Unterschied zwischen Carbolsäure und Kreosot ist noch nicht nachgewiesen, indessen steht so viel fest, dass das Kreosot des Buchenholztheers eigentliches Kreosot (Kresyloxydhydrat), und ein anderer Körper ist als das Kreosot des Steinkohlentheers, die Carbolsäure; Kalihydrat löst sich in Kreosot auf; letzteres färbt sich hierbei nach einiger Zeit braun, dann violett und endlich unter Verdickung schwarzblau, ohne Abscheidung irgend welcher Krystalle.

P i c a m a r.*)

Einige Holzarten liefern das von Reichenbach entdeckte eigenthümliche Product Picamar, welches mit Kreosot in dem schweren Theeröl vorkommt. Es ist ein farbloses Oel, dass sich fettig anfühlt, und hat einen brennend bitteren Geschmack. Es ist schwer flüssig, von 270° C. Siedepunkt und 1,10 specifischem Gewicht. Ueber seine Zusammensetzung ist nichts Genaueres bekannt.

K a p n o m o r.)**

Mit dem Kreosot und dem Picamar entdeckte der oben erwähnte Chemiker das Kapnomor. Es ist ein klares farbloses Oel, in hohem Grade lichtbrechend, mit einem aromatischen Geruch und styptischen Geschmack, von 0,995 specifischem Gewicht; der Siedepunkt liegt zwischen 180 und 208° C. Es ist unlöslich in Wasser und Kali, Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure, Pikrinsäure und in eine andere krystallinische Substanz, von welcher indessen wenig bekannt ist. Das Kapnomor löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe auf; die Auflösung entfärbt sich auf Zusatz von Wasser eine gepaarte Säure bildend.

*) Von pix, Pech, und amarum, bitter.

**) Vom griechischen *καπνός*, Rauch, und *μοῖρα*, Theil.

Das Kapnomor scheint nach Gorup Besanez's Angaben ein Zersetzungsproduct des Kreosots durch Alkalien zu sein.

E u p i o n.

Das Eupion ist ein anderer ebenfalls von Reichenbach entdeckter Körper, welcher aus einer öartigen oder vielmehr spirituösen Flüssigkeit besteht. Seine Zusammensetzung ist C_5H_4 . Es kann leicht durch Destillation gereinigt werden und hat dann ein specifisches Gewicht von 0,740. Es gehört daher zu den leichtesten bekannten Flüssigkeiten. Es widersteht der Einwirkung der stärksten Schwefelsäure. Mit Salpetersäure bildet es mehrere neue Verbindungen, analog denen des Benzols. Es ist völlig farblos, verflüchtigt sich schnell und hat keinen ganz unangenehmen Geruch. Dieser Körper existirt nicht fertig gebildet in den Theeren, sondern wird durch die Einwirkung starker Säuren und Alkalien auf die rohen Oele erzeugt.

Das Eupion, welches bei der Fabrikation der Kohlenwasserstofföle erhalten wird, schliesst eine Anzahl von Gliedern homologer Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend in sich, deren Formel C_5H_4 , oder ein Multiplum davon ist. Es wird jetzt häufig als Benzol verkauft und angewendet, namentlich zur Erzeugung des sonst aus Benzol bestehenden transportablen Gases, sowie zu dem bekannten Fleckwasser.

Eupion tritt nicht allein als Destillationsproduct des Holzes auf, sondern kann auch aus anderen Theer gebenden Substanzen, wie fetten Oelen, thierischen Producten gewonnen werden. Es brennt mit einer leuchtenden, weissen, rauchfreien Flamme und ist ausserordentlich entzündlich.

Feste Producte der Holzdestillation.

P a r a f f i n. *)

Unter den Producten der Destillation bituminöser Körper tritt fast in den meisten Fällen der feste Kohlenwasserstoff Paraffin auf, eine Substanz, welche für die Beleuchtung ein ebenso schöner, wie wichtiger Stoff geworden. Das Paraffin wurde im Jahre 1830 unter den Destillationsproducten des Holzes von Reichenbach entdeckt und ist eine weisse feste Substanz von silberartigen, wachsähnlichen Schuppen. Es kommt in der Natur fertig gebildet in grossen Quantitäten vor, wie beispielsweise in der Naphta von Rangoon, und Gessner hat es neuerdings aus Quachita-Kohle von Arkausas in einer Menge von 143 Pfd. per Tonne (engl.) gewonnen. In grösserer Menge kommt dasselbe auch im Erdwachs (Ozokerit) vor. **)

Kohlen, Asphalte, Bitumen, Petroleum, Torf und andere Substanzen liefern von 1 bis 5 Prozent Paraffin. Es wird auch in sehr reicher Menge durch Destillation von Wachs mit Kalk erhalten.

Paraffin schmilzt zwischen 110 und 140°.

Es ist geschmack- und geruchlos. In hoher Temperatur unzersetzt destillirbar, leicht löslich in Aether und flüchtigen Oelen, dagegen schwer in Alkohol. Sein spec. Gew. ist 0,870. Es kann leicht zu Kerzen von prachtvollem transparenten Aeussern verarbeitet werden, welche mit einem schönen, klaren, weissen Lichte brennen. Weder Chlor noch die stärksten Säuren oder Alkalien vermögen darauf einzuwirken, es ist vollständig in-

*) Von parum und affinis, weil diese Substanz gar keine Verwandtschaft zu andern Körpern hat.

**) Ozokerit ist eine schwarzbraune, wachsartige, zwischen den Fingern knetbare Substanz mit dem bituminösen Geruch des Erdtheers und schon bei 60° C. schmelzend. Er findet sich in der Moldau, Galizien, Nieder-Oesterreich, Frankreich und England, besonders ausgezeichnet und in Menge bei Drohobicz in Galizien, und besteht aus einem durch Erdtheer verunreinigten Paraffin.

different, so dass man das Paraffin selbst mit concentrirter Schwefelsäure unzersetzt destilliren kann.

Das Paraffin besteht aus Kohlen- und Wasserstoff ohne Sauerstoff, und stimmt in der prozentischen Zusammensetzung mit dem ölbildenden Gase und dem Eupion überein, enthält aber diese Bestandtheile in grösseren Atomzahlen.

Für das Paraffin kann man die allgemeine Formel $C_n H_n$ annehmen. Man hat als Paraffin oft sehr verschiedene krystallinische Kohlenwasserstoffe erhalten, wofür schon der Umstand spricht, dass Paraffin aus verschiedenen Materialien dargestellt, ebenso verschiedene Schmelzpunkte zeigt. So schmilzt das Reichenbach'sche Paraffin $C_{24} H_{29}$ aus dem Holztheer bei 43° , der Melên genannte feste Kohlenwasserstoff aus dem Wachs, $C_{60} H_{60}$, bei 62° . Jedemfalls besitzt das Paraffin, je nach seinem Ursprunge sehr abweichende Eigenschaften. So giebt Anderson an, dass Paraffin aus Boghead-Kohle einerseits nach dem Schmelzen sehr krystallinisch war, und bei $45,5^\circ$ schmolz, andererseits körnig, wie gebleichtes Wachs und von 52° C. Schmelzpunkt. Das Paraffin aus Rangoonnaphta schmolz bei 61° und das aus Torf bei $46,7^\circ$. Die Zusammensetzung dieser Sorten war folgende:

Aus Boghead-Kohle.	Aus Torf.	Aus Rangoon-
Krystallinisches.	Körniges.	naphta.
Kohlenst. 85,05—85,12	85,00 84,95—85,23	85,15
Wasserst. 15,11—15,33	15,36 15,05—15,16	15,29

Demzufolge wären nicht alle Paraffinsorten Kohlenwasserstoffe der Formel $C^n H^n$, sondern auch der Formel $C^n H^n + 2$, oder genauer $C_{40} H_{42}$, vielleicht auch aus $C_{42} H_{44}$ und $C_{44} H_{46}$ bestehend.

Sehr störend für die Anwendung des Paraffins zu Kerzen ist sein niedriger Schmelzpunkt, welcher durch eine Beimischung von gebleichtem Wachs häufig erhöht wird.

Die Gegenwart des Naphtalins in dem Paraffin setzt der Reinigung des letzteren grosse Schwierigkeiten entgegen, ja selbst wenn die Masse blendend weiss geworden ist, verräth sich noch die Gegenwart des Naphtalins in den Kerzen durch unangenehmes Rauchen und Flackern der sonst so schönen Flamme.

C e d r i r e t

ist ein flüchtiger fester Körper, welchen Reichenbach ebenfalls entdeckt hat. Man erhält denselben aus unreinem Kreosot, wenn dessen Auflösung in Kali mit Essigsäure gesättigt wird. Ein Theil des Oeles scheidet sich hierbei ab, ein anderer Theil bleibt mit dem essigsauren Kali in Lösung. Das Letztere wird destillirt; das mittlere Destillat bringt mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd in kurzer Zeit einen rothen, aus Nadeln bestehenden Niederschlag hervor, der Cedriret ist.

Diese Krystalle lösen sich in Schwefelsäure auf, wobei sich die rothe Farbe in eine blaue verwandelt.

P i t t a c a l l .*)

Wenn schweres Theeröl durch Potasche neutralisirt und Barytwasser hinzugefügt wird, bildet sich eine Auflösung von tiefblauer Farbe, in Folge der Gegenwart von Pittacall, welches, wenn es rein ist, dem Indigo gleicht. Seine Farbe ist zum Färben von Tuch schon angewendet worden, jedoch ohne dass man bis jetzt im Stande gewesen wäre, diese Anwendung auf eine gewisse Stufe der Vollkommenheit zu bringen. Völckel giebt an, dass wenn Kreosot mit wenig Kali bei Zutritt der Luft über 100° C. erwärmt wird, so erhält man eine blaue Färbung der Flüssigkeit, welche jedoch sehr schnell verschwindet und in eine braune übergeht.

P y r o x a n t h i n

ist ein anderer flüchtiger, krystallinischer fester Körper, den Scanlan zuerst aus Holzgeist gewann.

Seine Krystalle sind von einer schönen gelben Farbe und leicht schmelzbar. Die Zusammensetzung ist $C_{21}H_9O_4$.

Die bisher erwähnten Substanzen sind die bemerkenswerthesten unter den Destillaten des Holzes. Ausser diesen giebt es

*) Pittacall von *πίνα*, Harz, und *καλός*, schön.

indessen noch andere Körper, mit welchen sich beständig die forschende Chemie beschäftigt, um nach genauer Feststellung ihrer Eigenschaften sie der Industrie zugänglich zu machen. Wenn man berücksichtigt, dass die verschiedenen Arten von Holz verschiedene Producte liefern, die schwankenden Hitzgrade bei der Destillation die Eigenschaften der Körper oft ganz verändern, schliesslich auch die wechselnden Wirkungen der Reagentien in Betracht gezogen werden müssen, so ist es nicht überraschend, dass dieser Zweig der chemischen Wissenschaft so langsam fortschreitet und dass man so wenig von den Veränderungen weiss, welche mit dem Stoffe durch scheinbare unsichtbare Agentien vorgehen.

Die Identität der meisten der oben erwähnten Producte mit denen, welche aus der Destillation von Kohlen gewonnen werden, liefert viele bestätigende Beweise, dass Kohle und Bitumen, gleich Holz und Terpentin einen gemeinschaftlichen Ursprung haben.

Producte der trockenen Destillation von Steinkohlen.

Die Chemie hat bereits eine grosse Anzahl leichter und schwerer Oele aus Kohlen und anderen bituminösen Körpern zu gewinnen gezeigt. Diese Oele unterscheiden sich von einander durch ihr specifisches Gewicht, ihren Siedepunkt und besondere Eigenthümlichkeiten, und werden im unreinen Zustande in ihrem gemeinschaftlichen Auftreten Theer-Oele genannt. Laurent, Reichenbach, Hoffmann, Mansfield, Runge und viele andere Chemiker haben die Zusammensetzung, sowie die im Kohlen-theer enthaltenen Verbindungen untersucht, wobei in der neuesten Zeit die Arbeiten Wagenmann's, Vohl's, Hübner's und Unger's, welche ihre Aufmerksamkeit den Destillationsproducten des Torfes, der Braunkohle und des bituminösen Schiefers zuwendeten, besonders bemerkenswerth sind.

Werden Kohlen der trockenen Destillation unterworfen, so resultiren drei Producte: eine wässerige Flüssigkeit, das Theerwasser oder ammoniakalische Wasser genannt, eine theerartige Flüssigkeit, der eigentliche Theer, und Gase. Diese Producte stehen in quantitativer Beziehung in sehr variirenden Verhältnissen zu einander, da die bei niedriger Temperatur destillirten Kohlen mehr flüssige als gasförmige, bei hoher Temperatur jedoch mehr gasförmige als flüssige Producte liefern.

Die wässerigen Flüssigkeiten sind Lösungen von Ammoniaksalzen, z. B. von kohlensaurem, essigsaurem, schwefelsaurem Ammoniak, von Schwefel-, Chlor- und Cyan-Ammonium. Ausser diesen enthalten sie stets einen geringen Theil aller der bei der trockenen Destillation auftretenden Gase in Lösung und sind schwach gelblich gefärbt von geringen Mengen der theerartigen Producte, die zum Theil wenig in Wasser löslich sind und deren Gegenwart die Abscheidung der Ammoniaksalze aus der wässerigen Lösung erschwert. In ihren speciellen Bestandtheilen zerfallen somit die Destillationsproducte der Steinkohle in drei Gruppen, wie sie von Calvert zusammengestellt worden:

I. G a s e.

Oelbildendes Gas. C_4H_4 ,
 Propylen oder Tetrylen C_6H_6 ,
 Butylen oder Tetrylen. C_8H_8 ,
 Gruben- oder Sumpfgas (Methylwasserstoff). C_2H_4 ,
 Kohlenoxydgas,
 Kohlensäuregas,
 Wasserstoffgas,
 Schwefelwasserstoffgas.

2. F e s t e S t o f f e.

Paraffin,
 Naphtalin,
 Paranaphtalin,
 Pyren und Chrysen.

3. Flüssigkeiten.

Schwefelkohlenstoff. CS_2 ,

Ammoniak. NH_3 ,

Anilin. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}$,

Leukol (Chinolin). $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{N}$,

Picolin. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}$,

Carbolsäure. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2$,

Benzol. C_{12}H_6 ,

Tuluol. C_{14}H_8 ,

Xylol. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$,

Cumol. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$,

Cymol. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}$,

Cyan. C_2N ,

Schwefelcyan. C_2NS_2 ,

Paraffinhaltiges Oel.

Die flüchtigen Producte zerfallen in zwei Klassen, nämlich in den wässerigen und den theerigen Theil der Destillation. Der wässerige Theil ist hauptsächlich seines Ammoniakgehaltes wegen von Werth, der theerige wegen seiner Oele.

Die gasförmigen Producte in ihrem Gesamtbegriff als Leuchtgas enthalten eine grosse Anzahl leuchtender und nicht leuchtender Körper, theilweise permanente Gase, welche aber einen namhaften Theil der oben aufgeführten flüchtigen Dämpfe verschiedener flüssiger und fester Verbindungen enthalten, welche selbst in den erkalteten Gasen gelöst bleiben, ohne sich zu condensiren. — Die Bestandtheile des Leuchtgases sind demnach folgende:

I. Gas- und dampfförmig bleibende Stoffe.

Oelbildendes Gas, Elayl. C_4H_4 ,

Flüchtige Kohlenwasserstoffe nach der Formel

C_nH_n ,

(Propylen. C_6H_6 , Amylen $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$,

Sumpfgas. C_2H_4 ,

Wasserstoff.

Kohlenoxydgas. CO ,

Kohlensäure CO_2 ,
 Schwefelwasserstoff. HS ,
 Ammoniak. NH_3 ,
 Cyan. C_2N ,
 Schwefelkohlenstoff. CS_2 ,
 Stickstoff. N ,
 Schweflige Säure. SO_2 .

II. Flüssige Producte.

Wasser. HO ,
 Neutrale Kohlenwasserstoffe nach der Formel
 $\text{C}^n\text{H}^n - 6$,
 (Benzol. C_{12}H_6 u. s. w.)
 Flüchtige Basen (Anilin, Leukolin u. s. w.)

III. Feste Producte.

Naphtalin,
 Paraffin,
 Brandharze.

In Deutschland sowie an anderen Orten, werden die Kohlen fast ausschliesslich nur behufs Darstellung des Leuchtgases destillirt, nicht aber zur Gewinnung mineralischer Oele, da die Prinzipien, auf welchen beide Fabrikationen beruhen, durchaus verschieden sind. Nichtsdestoweniger liefern die Leuchtgasfabriken ein reiches Material zur Oelfabrikation in dem Abfallproduct, dem Theer.

Der Steinkohlentheer.

Wie oben erwähnt, versteht man unter Steinkohlentheer die schwarze öartige Substanz, welche bei der Destillation von Kohlen in der Rothglühhitze neben den gasförmigen und wässrigen Producten auftritt.

Der Steinkohlentheer enthält einen grossen Complex von Körpern, welche sich bei der Destillation in 2 Gruppen scheiden und alsdann in unreinem Zustande, in ihrem gemeinschaftlichem Auftreten Theeröle genannt werden. Es haben sich viele aus-

gezeichnete Chemiker mit dem Studium des Theers, der chemischen Zusammensetzung und der daraus zu erzeugenden Substanzen befasst, namentlich hat aber Mansfield sehr gründliche Untersuchungen darüber veröffentlicht, deren Resultate in Folgendem zum Theil mitgetheilt werden.

Der Steinkohlentheer besteht aus einer grossen Anzahl ölicher Bestandtheile von neutraler, saurer oder basischer Natur; die neutralen Stoffe bilden die überwiegende Menge.

Unter den Säuren des Theers sind die Essigsäure, einige der Säuren aus der Cyanreihe und Schwefelwasserstoff, welche aber mehr zu den wässrigen als zu den öligen Theilen des Destillats gehören, sowie namentlich die Carbolsäure bemerkenswerth.

Von den übrigen Säuren ist wenig bekannt. Die Rosolsäure und Brunolsäure, welche Runge beschrieb, hat man seitdem nicht wieder dargestellt, aus welchem Grunde ihre Existenz als zweifelhaft betrachtet werden muss.

Von basischen Körpern ist Ammoniak reichlich vorhanden, und Runge gab ferner drei weitere an, nämlich Pyrrol, Cyanol (Anilin) und Leukol (Leukolin), von denen Pyrrol indessen ein ziemlich unbekannter Körper ist. Neuerdings hat Anderson die mit Anilin isomere merkwürdige Basis Picolin ($C_{12}H_7N$) dargestellt, deren eigenthümlicher Geruch in den flüchtigen Theilen des Theers vorwaltet.

Von den neutralen Substanzen ist der Kohlenwasserstoff Naphtalin ($C_{20}H_8$) allgemein bekannt. Er kommt oft in so grossen Mengen in manchem Theer vor, dass er fast ein Viertel der ganzen Masse ausmacht, während in anderen Sorten so wenig davon vorhanden, dass seine Darstellung daraus selbst eine ziemlich schwierige Sache ist.

Ferner findet sich darin Paranaftalin, ein anderer schöner, fester Körper, welcher aber noch wenig bekannt ist. Er ist von Dumas entdeckt und von Laurent, unter dem Namen Anthracène, weiter untersucht worden.

Chrysen ($C_{12}H_4?$) und Pyren ($C_{15}H_6?$) sind andere feste Kohlenwasserstoffe, die Laurent im Steinkohlentheer annimmt, über deren wahre Natur indessen noch einige Zweifel herrschen.

Die drei letzten Substanzen finden sich in dem am wenigsten flüchtigen Theil des Theers und bilden wahrscheinlich die Hauptbestandtheile des Pech's, indem sie die Stelle vertreten, welche Paraffin in dem Holztheer einnimmt; sie lassen sich nur bei einer 300° C. übersteigenden Temperatur verflüchtigen.

Der Steinkohlentheer ist eine schwarze, dicke, öartige Substanz, schwerer als Wasser und darin unlöslich, doch hält derselbe gewöhnlich eine beträchtliche Menge davon beigemengt.

Das specifische Gewicht des Steinkohlentheers schwankt zwischen 1,120 bis 1,150; die leichtesten Sorten enthalten am meisten flüchtiges Oel. Er übertrifft die meisten übrigen Theerarten an Dichtigkeit.

Wenn man den Steinkohlentheer der Destillation unterwirft, so sind die zuerst übergehenden Stoffe Ammoniak und wahrscheinlich permanente Gase; bei steigender Temperatur geht Wasser, verschiedene Ammoniakverbindungen, in Lösung enthaltend über, begleitet von einem stinkenden, gelben oder braunen Oel, das auf der Oberfläche des Wassers schwimmt. Dieses öartige Destillat nimmt allmählig an Menge und Schwere zu, während das Wasser in geringerer Menge auftritt; nach einiger Zeit destillirt ein Oel über, das in Wasser untersinkt, worauf gewöhnlich die Vorlage gewechselt wird und das bis dahin übergegangene wird unter der Bezeichnung leichtes Oel „light oil“, oder rohe Naphta „crude naphta“ gesondert gehalten. Man erhält gewöhnlich aus dem Theer 5—10% davon. Enthält der Theer viel Naphtalin, so wird ein grosser Theil des bei weiterer Destillation übergehenden schweren Oels beim Erkalten fest; häufig aber bemerkt man kein Zeichen vom Festwerden, bis etwa 30% des Theers übergegangen sind. Die Destillation beginnt mit diesem Zeitpunkt immer abzunehmen, und gewöhnlich lässt man die Operation hiermit aufhören. Der in der Retorte bleibende schwarze Rückstand, der zu einer harten, glasartigen Masse beim Erkalten erstarrt, ist Pech, und wird zur Darstellung von Asphalt benutzt, oder man löst ihn in einem Theile des destillirten Oels auf und gewinnt so einen schwarzen, für Eisen häufig angewendeten Firniss.

Das schwere Oel, welches in der zweiten Periode der De-

stillation übergeht, wird „dead oil“, schweres Steinkohlentheeröl genannt.

Soll die Destillation noch weiter fortgesetzt werden, so ist eine weit höhere Temperatur erforderlich, und es empfiehlt sich daher, das Pech in besonderen Retorten weiter zu destilliren. Das zunächst erhaltene Product ist nach dem Erkalten eine fettige Substanz von Butterconsistenz, hauptsächlich Paranaphtalin; je weiter die Operation fortschreitet, um so mehr wird das Aussehen des Destillats harzartig und die Farbe gelblich. Wenn endlich die Hitze der Retorte sich der Rothgluth nähert, so verdichten sich die entweichenden Dämpfe in der Form eines glänzenden, orangefarbenen Pulvers, das geruchlos ist und zwischen den Fingern sich kneten lässt. Der nun in der Retorte bleibende Rückstand ist sehr schöner Koks, der mehr oder weniger porös, ausgezeichnet hart und schwer verbrennlich ist.

Das schwere Steinkohlentheeröl wird selten rectificirt, sondern gewöhnlich zur Darstellung von Lampenschwarz, zur Firnissbereitung, namentlich aber zur Conservirung des Holzes, das damit imprägnirt wird, verwendet.

Seine antiseptischen Wirkungen sind auffallend und mögen theilweise den Kohlenwasserstoffen, woraus er hauptsächlich besteht, theils der Carbonsäure zugeschrieben werden. Es enthält Anilin und Leukolin und wahrscheinlich andere weniger flüchtige Basen, die noch isolirt werden müssen.

Das rohe leichte Theeröl wird entweder durch Erhitzen in Retorten oder durch Einleiten von Dampf rectificirt; in beiden Fällen bleibt ein Rückstand von schwerem Oel. Das rectificirte leichte Oel besitzt noch immer einen unangenehmen Geruch und nimmt beim Aufbewahren allmählig eine braune Farbe an. Man schreibt dieselbe gewöhnlich, und wahrscheinlich mit Recht, einer Oxydation zu. Das leichte Oel wird, um es verkäuflich zu machen, durch Behandlung mit verschiedenen Substanzen gereinigt, welche den üblen Geruch desselben mehr oder weniger wegnehmen und zugleich die Umwandlung des Farbstoffs vollenden. Das gewöhnliche hierzu angewendete Mittel ist Schwefelsäure, die durch Schütteln mit dem Destillat eine tiefrothe Farbe annimmt und die überstehende Flüssigkeit mehr oder weniger

entfärbt. Nach abermaliger Destillation muss das Oel beständig farblos, frei von Naphtalin und ohne widrigen Geruch sein.

Das rohe leichte Theeröl der Fabriken hat im Allgemeinen, obwohl nicht immer, ziemlich dieselbe Zusammensetzung, mit Ausnahme des sehr wechselnden Benzol- und Naphtalingehalts.

Die Verschiedenheiten in der Zusammensetzung des Theeröls rühren von der verschiedenen Beschaffenheit der angewendeten Kohlen, sowie dem wechselnden Grade der bei der Destillation stattgehabten Hitze her.

Es wird jetzt in den Gasfabriken, bei der Destillation in Chamottretorten eine so hohe Temperatur angewendet, dass der Theer bald nichts mehr, als ein Gemenge von Wasser, Ammoniak, Kohlenstaub und Naphtalin sein wird, wodurch sich der Werth des leichten Theeröls immer mehr verringert.

Das rohe leichte Theeröl ist eine gelbe oder braune bewegliche Flüssigkeit von 0,900 bis 0,950 spezifischem Gewicht, ziemlich stark nach Ammoniak, Picolin und anderen unangenehmen Substanzen riechend. Gewöhnlich fängt es gegen 100°C . zu sieden an und die Temperatur steigt hierauf allmählig bis zu 200 oder 220°C . Die letzten Antheile erstarren, im Falle viel Naphtalin vorhanden ist, gewöhnlich beim Erkalten, und der Rückstand in der Retorte ist eine braune pechartige Substanz. Indessen ist dieser Rückstand von dem bei der ersten Destillation erhaltenen Pech verschieden und besteht hauptsächlich aus Oxydationsproducten der flüchtigen Substanzen des Theeröls; erhitzt man daher stärker, so tritt Zersetzung ein und es destillirt ein rothes Oel über, das einen ganz andern Geruch besitzt, als alle Substanzen des Theeröls, begleitet von neugebildetem Wasser, und es erscheint wenig oder kein Paranaphtalin.

Wie eben beschrieben, wird der Theer in denjenigen Fabriken verarbeitet, welche die einzelnen Kohlenwasserstofföle zu gewinnen beabsichtigen. Der bei Weitem grösste Theil des Steinkohlentheers wird jedoch einer andern Behandlung unterzogen. Zunächst ist derselbe ein schätzenswerthes Material für die Dachpappenfabrikation. Es wird hierbei der Theer, meist in offenen Kesseln, so weit eingedampft, bis sich eine dicke, pechartige Substanz gebildet, welche für die Dachpappen verwendet wird.

Wie unrationell dieses Verfahren ist, bedarf wohl kaum einer Erwähnung, indessen ist es doch Thatsache, dass auf diese Weise die werthvollen Oele des Theers in grossen Massen unbenutzt in die Luft gejagt werden. Selten findet man Dachpappenfabrikanten, welche den Theer in Destillirapparaten abdampfen und auf diese Weise die Destillate gewinnen.

Das schwere Theeröl dient zuweilen zur Darstellung der Pikrinsäure, Welter's Bitter, eines in der Färberei der Neuzeit sehr geschätzten Körpers, von welchem a. a. O. genauer Erwähnung geschehen wird.

In der neuesten Zeit hat der Steinkohlentheer eine ausgedehnte Anwendung zur Imprägnation der Hölzer, namentlich der Eisenbahnschwellen, behufs ihrer Conservirung erhalten. Es werden auch hierbei die leichten Oele abdestillirt und als Benzol, Brönnersches Fleckwasser verwerthet, da hauptsächlich nur die Carbonsäure das Conservirende des Theers ist.

Durch die Destillation des Steinkohlentheers erhält man demnach, wie bereits oben gezeigt, zwei Oele, das leichte und das schwere Theeröl.

Das leichte Theeröl ist ein Gemenge von flüssigen Kohlenwasserstoffen, welche nach der Formel $C_n H_n - 6$ zusammengesetzt, sich von einander durch einen Mehr- oder Mindergehalt des Kohlenwasserstoffs $C_2 H_2$, oder einem Multiplum desselben unterscheiden, dabei in ihren Zersetzungen und Eigenschaften grosse Uebereinstimmung zeigen, mithin einander homolog sind. Durch die Verschiedenheit ihres Siedepunktes ist es möglich, sie aus dem leichten Theeröl durch Destillation von einander zu trennen. Bisher hat man gefunden:

Benzol $C_{12} H_6$ —	Siedepunkt $85,5^{\circ}C$.
Toluol $C_{14} H_8$ —	„ $109-110^{\circ}C$.
Xylol $C_{16} H_{10}$ —	„ $128-130^{\circ}C$.
Cumol $C_{18} H_{12}$ —	„ $143-145^{\circ}C$.
Cymol $C_{20} H_{14}$ —	„ $170-171^{\circ}C$.

Flüssige und feste Bestandtheile des Steinkohlentheers.

Benzol.

(C₁₂ H₆). Syn: Benzin.

Das Benzol, welches mehr einer ätherartigen Flüssigkeit als einem Oel gleicht, wurde von Faraday entdeckt und aus dem Oele des comprimierten Oelgases dargestellt.

Mitscherlich erhielt es, indem er einen Theil Benzoesäure mit drei Theilen Kalkhydrat destillirte.

Man kann es ebenfalls gewinnen, wenn man die dampfförmige Benzoesäure durch ein eisernes glühendes Rohr streichen lässt.

Es ist in beträchtlichen Quantitäten im leichten Kohlentheeröl vorhanden, aus welchem es durch fractionirte Destillation gewonnen wird. Es kann leicht in reinem Zustande erhalten werden, wenn man es zuerst mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens englischer Schwefelsäure, oder noch besser mit etwa $\frac{1}{10}$ starker Salpetersäure schüttelt und nach Entfernung derselben nochmals mit obiger Quantität Schwefelsäure; hierbei bräunt sich die Säure sowohl wie das Benzol. Die Säure muss zweckmässig jedes Mal 2 bis 3 Stunden mit dem Benzol in Berührung bleiben und beide Flüssigkeiten wiederholt gut durchgeschüttelt werden. Man lässt alsdann absetzen, wobei das leichte Benzol auf der schweren Schwefelsäure schwimmt, und zieht nun das gelb gefärbte Benzol von der dunkelbraunen Säure ab. Diese Waschung mit Säure muss so lange fortgesetzt werden, als sich dieselbe noch färbt; man schüttelt hierauf das abgezogene Benzol mit trockenem kohlen-saurem Kali, kohlen-saurem Natron oder Natronlauge, zur Entfernung der Säure, wobei sich das Benzol fast vollständig entfärbt, hierauf wird es durch Destillation am besten über Kalk rectificirt. Die grossen Massen Benzol, welche jetzt in dem Handel vorkommen, werden auf diese Weise fabrikmässig aus dem leichten Steinkohlentheeröl gewonnen.

Die Behandlung des Benzols mit Schwefelsäure geschieht deswegen, um alle vorhandenen basischen Substanzen zu entfernen, den braunen Farbstoff zu oxydiren und diejenigen neu

tralen Oele wegzuschaffen, welche sich mit Schwefelsäure verbinden. Unter diesen letzteren wird eine Substanz von lauchartigem Geruche, welche flüchtiger als Benzol ist, entfernt, während das Benzol der Einwirkung dieser Säure selbst beim Kochen widersteht. Die Salpetersäure unterstützt die Entfernung der oxydirbaren Substanzen und macht durch Bildung von Nitrobenzol zugleich den Geruch angenehmer.

Das spezifische Gewicht des Benzols ist 0,85, die Dampfdichte 2,77 und der Siedepunkt $85,5^{\circ}$ C. Es wird bei 0° C. krystallinisch.

In dem leichten Theeröl kommt es mit andern und ähnlich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen vermischt vor, von denen es das erste und wichtigste Glied der aus ihnen gebildeten und später zu erwähnenden Reihe ist. Mit Chlor bildet es Chlorbenzon $C_{12}H_6Cl_6$. Aehnliche Zusammensetzungen werden auch mit Brom-, Salpeter- und Schwefelsäure gebildet. Es ist an sich ein Anfangspunkt oder Typus einer Reihe homologer Verbindungen, bei welcher die jedesmalige Differenz C_2H_2 ist. Bei allen diesen Verbindungen kann der Wasserstoff durch ein, zwei oder drei Aequivalente von Chlor, Brom, Untersalpetersäure und Amide ersetzt werden; endlich bringen sie Basen hervor, wovon Anilin oder Phenylamin der Typus ist.

Man wird leicht bemerken, wie Benzol von Eupion sich unterscheidet. In beiden ist der Multiplikator des Wasserstoffes 2; da aber die Benzolreihe mit zwei Aequivalenten von Kohlenstoff und einem von Wasserstoff anfängt, Eupion dagegen nur mit einem Aequivalent Kohlenstoff mehr als Wasserstoff, so enthält die erstere Reihe durchweg mehr Kohlenstoff.

Vermischt man das Benzol mit Alkohol oder Holzgeist und zwar 1 Volumen Benzol und 2 Volumen Weingeist von 0,840 spezifischem Gewicht, so erhält man ein sehr schönes und stark leuchtendes Licht*), wobei ein Russen der Flamme nicht stattfinden wird.

*) Das Benzol oder atmosphärische Licht wird erzeugt, indem man einen Luftstrom durch Benzol oder andere flüchtige Kohlenwasserstoffe enthaltende Flüssigkeiten führt. Die atmosphärische

Es bildet dies ein ausgezeichnetes Material für tragbare Gaslampen. Eupion allein ist zu jenem Zwecke seines geringen Kohlenstoffgehaltes wegen nicht anwendbar; eine Mischung beider Körper kann indessen in solchen Verhältnissen genommen werden, dass der vorhandene Kohlenstoff und Wasserstoff ein glänzendes und rauchfreies Licht gewährt.

Benzol hat ein starkes Lichtbrechungsvermögen. Es löst mit grosser Leichtigkeit und in Menge Harze, Mastix, Camphor, Wachs, fette und ätherische Oele, Kautschuk und Guttapercha auf.

Seine grosse Flüchtigkeit giebt der Lösung beider letzten Substanzen die Eigenschaft, schnell und vollkommen zu trocknen, so dass beim Ausbreiten der Lösung auf ein Glas oder überhaupt eine polirte Oberfläche, eine Haut von Gummi zurückbleibt, welche sich leicht als Membrane von beliebiger Dicke ablösen lässt und die alle Eigenschaften des ursprünglichen Materials besitzt. Streicht man dieselben Lösungen auf die Haut, so entsteht ein Ueberzug, der bei Wunden oder Verbrennungen sich sehr nützlich gezeigt hat und sich wohl bei manchen Hautkrankheiten sehr wohlthätig erweisen dürfte.

Das Benzol löst ferner Gummigutt in geringer Menge auf, Schellack noch weniger, indessen lässt es sich mit einer gesättigten Lösung von Schellack in Holzgeist oder Alkohol zu gleichen Volumen vermengen; eine für Firnissfabrikanten wichtige Eigenschaft.

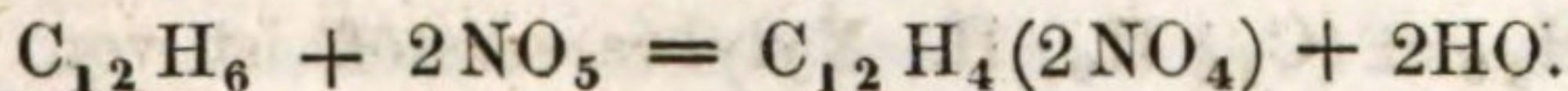
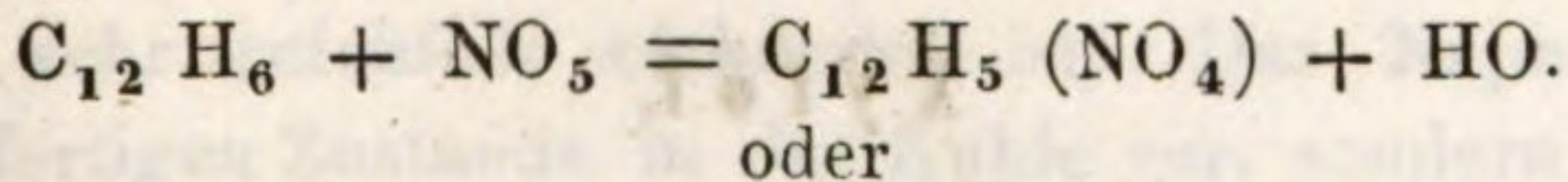
Luft, indem sie eine kleine Quantität von der Flüssigkeit aufnimmt, und bei gewöhnlicher Temperatur auch zurückbehält, hat alsdann die Eigenschaft, mit leuchtender Flamme zu brennen. Es wird demzufolge ein Luftstrom durch Benzol hindurch mittelst Röhren nach den Brennern geleitet. Zahlreiche Apparate sind construirt worden, um einen Luftstrom durch die Flüssigkeit hindurch zu treiben, und einige derselben sind ganz zweckentsprechend. Es ist nur aber der Umstand zu berücksichtigen, dass unter einer gewissen Temperatur die Luft nicht genug Gas liefern wird zur Erzeugung eines guten Lichtes. Bei kaltem Wetter condensirt sich auch das Gas in den Röhren und die Flüssigkeit selbst erfordert die Anwendung von Wärme; bisher sind diese Schwierigkeiten unüberwindlich gewesen.

In Condensirung begriffene Benzoldämpfe lösen Copal und Anime reichlich auf. Benzol löst ferner Chinin, welches es beim Verdampfen in Krystallen zurücklässt. Auch Strychnin und Morphin werden, obgleich in geringer Menge aufgelöst. Jod, Phosphor und Schwefel sind darin löslich, letzterer beim Kochen in grosser Menge, woraus indessen beim Erkalten der grösste Theil wieder krystallisirt.

Das Benzol findet schon seit Jahren theils als Brönnersches Fleckwasser, theils zur Darstellung des künstlichen Bittermandelöls ausgedehnte Verwendung, hat aber in der jüngsten Zeit eine sehr hohe Wichtigkeit erlangt, als das zweckmässigste Material zur Darstellung des Anilins, einer Base des Steinkohlentheers, auf welche wir an einem andern Orte dieses Buches ausführlich zurückkommen werden.

Das Benzol bildet mit rauchender Salpetersäure das Nitrobenzol, welches unter dem Namen künstliches Bittermandelöl oder Huile de Mirbane ausgedehnte Verwendung in der Parfümerie gefunden hat. Man stellt es dar, indem man Benzol in rauchende Salpetersäure einfliessen lässt, wobei sich unter lebhafter Wärmeentwicklung der Flüssigkeit dasselbe bildet, und da es specifisch leichter als die Salpetersäure ist, auf der Oberfläche derselben schwimmt. Wenn man diese Mischung mit Wasser verdünnt, sinkt das Nitrobenzol in der Form eines gelben Oels zu Boden, da es schwerer als Wasser ist. Dieses Oel hat einen süssen Geschmack und einen Geruch, welcher zwischen dem Zimmtöl und dem der bittern Mandeln steht.

Die Wirkung der Salpetersäure auf das Benzol besteht darin, dass ein oder zwei Aequivalente Wasserstoff durch NO_4 der Salpetersäure ersetzt werden und es entsteht eine Verbindung von $\text{C}_{12}\text{H}_5\cdot\text{NO}_4$.



Das Nitrobenzol hat ein specifisches Gewicht von 1,209 und einen Siedepunkt von 213°C .

Eine besondere Vorrichtung zur Darstellung des Nitrobenzols besteht auch darin, dass man in ein schlangenförmiges gewundenes gläsernes Rohr, welches am oberen Ende sich in zwei Röhren nach Form einer Gabel theilt, gleichzeitig Benzol und Salpetersäure eintropfen lässt. Das eine Rohr nimmt die Säure, das andere Rohr das Benzol auf. Beide Flüssigkeiten vereinigen sich in den Krümmungen des Rohres, wobei die Reaction eintritt und es wird am untern Ausflusse das Nitrobenzol aufgefangen.

T o l u o l.

$(C_{14}H_8) = (C_{14}H_7)H$. Syn: Tolylwasserstoff, Benzoën, Dracyl.

Das Toluol ist ein anderes dem Benzol analoges und homologes Oel, welches im Jahre 1837 von Pelletier und Walter zuerst beobachtet, von Deville genauer studirt wurde. Es siedet bei $109^{\circ}C$. und hat ein specifisches Gewicht von 0,870, sowie eine Dampfdichte von 3,26. Wenn es mit Salpetersäure behandelt wird, liefert es zwei Verbindungen, das Nitrotoluol und Dinitrotoluol.

Das Nitrotoluol zeigt die grösste Aehnlichkeit mit dem Nitrobenzol. Es ist ebenfalls eine gelblich gefärbte, flüchtige Flüssigkeit von angenehmem, bittermandelartigem Geruch und süsslich bitterem Geschmack, in Wasser unlöslich, von 1,8. specifischem Gewicht und $225^{\circ}C$. Siedepunkt.

Deville erhielt auch eine Reihe von Toluolverbindungen, in welchen der Wasserstoff durch Chlor substituirt war.]

Das Toluol unterscheidet sich dadurch von dem Benzol, dass es nicht wie dieses bei $0^{\circ}C$. fest wird, sondern selbst unter dieser Temperatur flüssig bleibt. Es brennt mit leuchtender, russender Flamme.

X y l o l.

$C_{16}H_{10} = (C_{16}H_9)H$. Xylylwasserstoff ist von Cahours entdeckt worden. Es ist wie das Benzol ein flüssiger Kohlenwasserstoff und zeigt mit jenem grosse Aehnlichkeit in den che-

mischen, wie physikalischen Eigenschaften, siedet bei $126,2^{\circ}\text{C}$. und wird durch Salpetersäure von 1,5 specifischem Gewicht in Nitroxylol verwandelt.

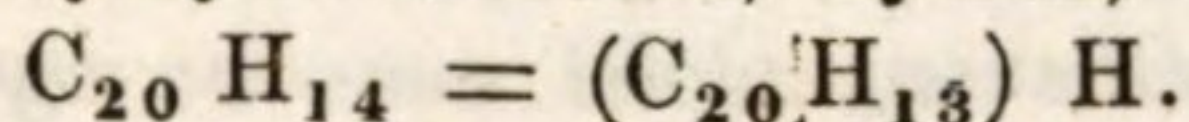
C u m o l.

$(\text{C}_{18}\text{H}_{12}) (\text{C}_{18}\text{H}_{11}) \text{H}$. Syn: Cumylwasserstoff von angenehmem, dem Benzol ähnlichem Geruch, siedet constant bei 148°C . Die Dampfdichte ist 3,96.

Wenn es wie Benzol mit rauchender Salpetersäure behandelt wird, bildet sich das Nitrocumol und Dinitrocumol krystallisirte und feste Körper, welche schmelzbar und flüssig sind.

C y m o l.

Syn: Cymylwassersroff, Cymen, Cymen.



ist eine farblose, das Licht stark brechende, sehr angenehm citronenartig riechende Flüssigkeit von 0,867 specifischem Gewicht, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Es hat einen Siedepunkt von $175,4^{\circ}\text{C}$. und eine Dampfdichte von 4,69. Starke Salpetersäure verwandelt Cymol in Nitrocymol.

Obgleich das Cymol durch sein specifisches Gewicht zu dem leichten Theeröl gerechnet werden muss, so findet es sich darin doch nur in geringer Menge, während das schwere Steinkohlentheeröl es reichlich enthält.

N a p h t a l i n.

C_{20}H_8 . Dieser interessante und bemerkenswerthe Kohlenwasserstoff existirt in fast allen Arten von Theer, obwohl er erst im Jahre 1820 von G a r d e n im Steinkohlentheer entdeckt wurde, worin er sehr reichlich vorhanden ist. Das Naphtalin kommt nicht im fertigen Zustande in der Kohle vor, sondern bildet sich erst bei der Destillation derselben in hoher Temperatur und in Folge eines Austausches der Elemente während der Zersetzung des bituminösen Minerals. Kreosot oder Carbolsäure sind seine gewöhnlichen Begleiter. Bei den wiederholten

Destillationen des Steinkohlentheers lagert sich am Boden der Vorlage krystallisirtes Naphtalin ab und kann von den Oelen, die es begleiten, durch einfaches Decantiren und Auspressen getrennt werden.

Es wird durch Schütteln zuerst mit Schwefelsäure, dann mit einer starken Auflösung von kaustischer Soda oder Pottasche und durch schliessliche Destillation und Krystallisation gereinigt. Es schmilzt bei 79°C . und siedet bei 220°C . Es brennt mit sehr russender Flamme, löst sich wenig in heissem Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen. Das specifische Gewicht des festen Naphtalins schwankt noch zwischen 1,048. und 1,153. Wenn es rein ist, ist es farblos und bildet schöne flache und nadelförmige Krystalle; es verflüchtigt sich leicht, gleich Kampher und giebt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, der im Allgemeinen nicht unangenehm zu nennen ist.

Der Geschmack des Naphtalins ist brennend und beissend; es zerstört auch die Haut, weshalb eine daraus angefertigte Seife ganz vorzügliche Wirkungen auf den Teint ausüben würde.

Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und sublimirt sich wie Kampher an den Wandungen des Gefässes, in welchem die Dämpfe aufgefangen werden.

Chlor und Brom vereinigen sich mit Naphtalin zu neuen Verbindungen, welche die Basis einer grossen Anzahl von Körpern bilden, die durch die Substitution des Chlor's und Brom's für Wasserstoff erhalten werden. Es kann sogar sämmtlicher Wasserstoff durch Chlor ersetzt werden.

Das von Laurent aufgestellte System wurde mit Erfolg bei dem Naphtalin angewendet, wodurch ein ganz neues Feld der Forschung geöffnet und die Lehre von der Substitution klarer festgestellt wurde.

Die grosse Anzahl der Combinationen, welche das Naphtalin eingeht, und die grosse Länge der Namen, machen eine vollständige Beschreibung derselben in diesem Werke schon deswegen unnöthig und überflüssig, weil dasselbe doch hauptsächlich praktischen Zwecken gewidmet ist. Wir beschränken uns daher auf Mittheilung einiger für unsern Zweck interessanter Reactionen.

Bei Einwirkung oxydirender Substanzen auf Naphtalin bilden sich höchst interessante Körper, welche bei weiteren Fortschritten der Wissenschaft und der jetzt eingeschlagenen Richtung zur Darstellung künstlicher Farbstoffe noch von hoher Bedeutung werden können.

So bildet sich z. B. bei Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin die Phtalsäure, welche in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung einer aus dem Farbstoff der Krappwurzel zu erhaltenden Säure, der Alizarinsäure gleicht. Die durch Substitution erhaltene gechlorte Phtalsäure ist mit dem gechlorten Alizarin identisch, und da auch aus dem Alizarin Zersetzungsproducte erhalten werden können, welche der Naphtalinreihe angehören, so ist es mehr als wahrscheinlich, dass das Alizarin, der Farbstoff der Krappwurzel künstlich aus einem als Nebenproduct auftretenden Material, dem Naphtalin dargestellt werden kann, wenn die Wege zu einer leicht auszuführenden Wegnahme des Chlors aus gechlorter Phtalsäure gefunden sein werden. *)

Bemerkenswerth ist auch die Einwirkung von zweifach chromsaurem Kali in heisser wässriger Lösung mit Schwefelsäure auf Naphtalin, wobei sich die Flüssigkeit grün färbt.

Laurent beobachtete unter diesen Verhältnissen einmal die Bildung eines schön rothen Farbstoffes, der in Alkalien löslich war, von der annähernden Zusammensetzung $C_{18}H_4O_8$. und durch Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt wurde. Dieser Farbstoff konnte indessen seitdem nicht wieder erhalten werden.

Das Naphtalin kann vielleicht einmal für die Technik ein ebenso wichtiger Körper werden, wie er es bereits für die theoretische Chemie ist, ja dürfte selbst zu medicinischen Zwecken eines Versuchs würdig sein.

*) Es will in der jüngsten Zeit Roussin gelungen sein, aus einer Nitroverbindung des Naphtalin's dem Binitronaphtalin mittelst concentrirter Schwefelsäure und Zink das künstliche Alizarin darzustellen, indessen hat dieser Körper weder die Eigenthümlichkeit und Schönheit der Krappfarbstoffe, noch ihre Solidität; er ist also durchaus nicht identisch mit dem Alizarin des Krapp's und das Problem noch ungelöst. (Vergl. Kapitel 8).

In seinem ungereinigten Zustande vermehrt es den widerwärtigen Geruch der durch Destillation der Kohlen erhaltenen Oele und erhöht die Kosten ihrer Reinigung.

P a r a f f i n

ist bereits unter den festen Producten, die man durch die Destillation des Holzes gewinnt, beschrieben worden. Sein Vorkommen im Steinkohlentheer ist von untergeordneter Bedeutung.

Der Theer der Cannelkohlen liefert z. B. selten mehr als $\frac{1}{4}$ Procent Paraffin. Bei der Destillation folgt es auf das Naphtalin.

A n t h r a c e n o d e r P a r a n a p h t a l i n

von Dumas dargestellt ($C_{30}H_{12}$), ist polymer mit Naphtalin und wird aus den schweren Destillaten des Kohlentheer's gewonnen. Es schmilzt bei $180^{\circ}C$. und siedet bei $300^{\circ}C$. Krystallisirt in dünnen blätterartigen Platten. Gleich Naphtalin wird es durch Salpetersäure energisch angegriffen und dadurch eine Reihe neuer Verbindungen gebildet, wobei der Sauerstoff die Stelle des Wasserstoffes einnimmt. So wird erhalten Dinitroparanaphtalin etc.

Das Paranaphtalin ist geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, kaum löslich in Alkohol, wodurch eine Trennung von dem leicht löslichen Naphtalin bewirkt werden kann, schwer löslich in Aether. Am besten löst es sich in Terpentinöl und Steinkohlentheeröl.

C h r y s e n.

Unter den indifferenten Substanzen des Steinkohlentheer's, welche bei der Destillation zuletzt übergehen und aus einer gelben oder röthlich weissen Masse und einem dicken Oel mit krystallinischen Blättchen bestehen, ist das Chrysen und Pyren enthalten.

Das Chrysen ist ein krystallinischer fester Körper von gelber Farbe, der bei 230° bis 235° schmilzt, geschmacklos und unlöslich in Wasser und Alkohol ist, schwer löslich in Aether, dagegen leichter in Terpentinöl.

Pyren.

($C_{10}H_2$) kommt mit Chrysen zusammen vor, krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen rhomboidalen Blättern, ist geschmack- und farblos, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, schmilzt zwischen 170 und 180° C. In höherer Temperatur ist es flüchtig.

Durch Salpetersäure werden beide Körper, das Chrysen und Pyren, in die entsprechenden Nitroverbindungen, als Nitrochrysen und Nitropyren übergeführt.

Die Chemie verdankt besonders Laurent die Entdeckung und Beschreibung vieler dieser Combinationen.

Carbolsäure.

Syn: Phenylsäure, Phenyl oxydhydrat, Phenol, Spirol, Phenylige Säure, Phenalkohol, Salicon.

Formel: $C_{12}H_6O_2 = C_{12}H_5O, HO$.

Die Carbolsäure ist ein farbloses Oel, welches in seinen allgemeinen Merkmalen dem Kreosot gleicht. Sie bildet auch krystallisirt farblose Nadeln, welche schon bei 34—35° C. schmelzen.

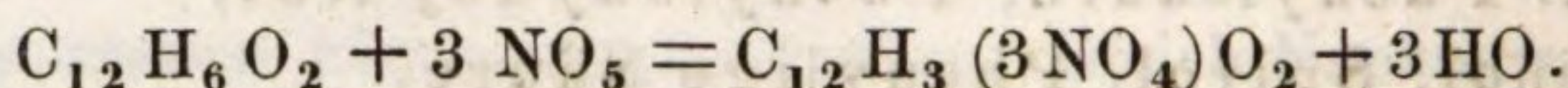
Der Geruch ist dem Kreosot sehr ähnlich; der Siedepunkt ist 187 bis 188° C. Die Krystalle ziehen ausserordentlich rasch Wasser an; das specifische Gewicht 1,065. bei + 18°. Obgleich das Oel den Charakter einer Säure hat, röthet es doch nicht Lackmus und hinterlässt auf Papier langsam verschwindende Fettflecken. In Alkohol, Aether und Essigsäure ist die Carbolsäure sehr leicht löslich, wenig dagegen in Wasser. Sie kommt hauptsächlich in dem schweren Steinkohlentheer vor. Gleich Kreosot ist sie sehr giftig und kann als ein Mittel gegen Zahnweh angewendet werden. Wenn ein Spahn Fichtenholz erst in Carbolsäure und dann in Salzsäure getaucht wird, so färbt er sich blau, welche Farbe sich endlich in Braun verwandelt.

Sehr wichtig ist das Verhalten der Salpetersäure zur Carbolsäure, insofern concentrirte Salpetersäure in der heftigsten Weise dieselbe angreift, unter Bildung von Pikrinsäure. Da die Carbolsäure in der grössten Menge aus dem Theer erhalten wird, so bildet sie schon ein genügendes und billiges Material zur fabrikmässigen Darstellung dieses gelben Pigmentes.

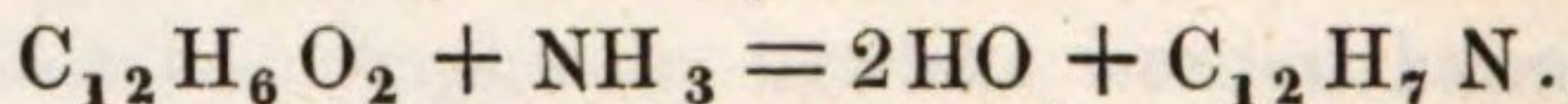
Bei der Darstellung derselben ist die grösste Vorsicht nöthig, da eine so bedeutende Wärmeentwicklung stattfindet, dass die Flüssigkeit plötzlich unter Flammenentwicklung aus den Gefässen übersteigen und unter Hinterlassung von Kohle sich zersetzen kann. Jeder Tropfen Salpetersäure, den man in die Carbolsäure fallen lässt, erzeugt ein Geräusch, wie wenn man ein glühendes Eisen in Wasser taucht.

Die Bildung der Pikrinsäure selbst geschieht nach folgender Formel: 1 Aeq. Carbolsäure und 3 Aeq. Salpetersäure geben 1 Aeq. Pikrinsäure und 3 Aeq. Wasser,

oder



Höchst interessant und vielleicht einer bedeutenden praktischen Anwendung fähig ist das Verhalten des Ammoniaks zu Carbolsäure. Die letztere absorbirt flüssiges Ammoniak. Wird das Produkt einige Zeit lang in einer zugeschmolzenen Röhre bei höherer Temperatur erhitzt, so verwandelt es sich theilweise in Wasser und in Anilin nach folgender Formel:



Carbolsäure + Ammoniak = Wasser + Anilin.

Das Anilin, dem wegen seiner hohen Bedeutung in der theoretischen und neuerdings auch technischen Chemie kaum ein zweiter Körper an die Seite zu setzen ist, tritt, wie bereits bemerkt, ebenfalls als ein Produkt der Destillation des Steinkohlentheers auf. Da in demselben Carbolsäure und Ammoniak vorhanden, oder diese Körper zum wenigsten bei der Destillation sich bilden, so liegt die Vermuthung nahe, dass auch hierbei das Anilin durch eine Reaction des Ammoniaks auf Carbolsäure entstanden sei. Es wäre eine Bestätigung dieser Annahme um so wichtiger, als dies vielleicht ein Fingerzeig zur fabrikmässigen Darstellung

dieser wichtigen Base wäre, welche jetzt aus dem schwer rein zu beschaffenden und theuern Benzol dargestellt werden muss.

Früher wurde der schon vorher beschriebene Körper Kreosot für identisch mit der Carbolsäure gehalten, was indessen durchaus nicht der Fall ist. Das Kreosot, welches bei der trocknen Destillation des Holzes gewonnen wird, namentlich des Buchenholzes, ist ein eigenthümlicher, von der Carbolsäure wesentlich verschiedener Körper, welcher den wissenschaftlichen Namen Kresyloxydhydrat, oder kurzweg Kreosot erhalten hat, während das Product der Destillation von Kohlen Carbolsäure heisst*). Allerdings ist das Kreosot, welches in grosser Menge im Handel vorkommt, in den meisten Fällen Carbolsäure, so dass eine leicht auszuführende Farbenreaction erst entscheiden muss, mit welchem Körper man es zu thun hat. Die bekannten antiseptischen Eigenschaften des Theerwassers, des Holzrauches etc. verdanken dem eigentlichen Kreosot ihre Wirksamkeit, worauf sich auch die Anwendung desselben zur Fleischconservation gründet. Die Wirkung des Kreosots ist hierbei eine sehr energische und zwar derartig, dass selbst schon in Fäulniss begriffenes Fleisch in diesem Processe aufgehalten wird und eintrocknet, so wie es nur mit genanntem Körper in Berührung kommt. Durch einfaches Bestreichen frischen Fleisches mit Kreosotwasser kann das oft unangenehme und langwierige Räuchern in Kaminen vollständig umgangen werden, eine für Hausfrauen gewiss sehr zu empfehlende, rasche Methode des Fleischräucherns.

Das Kreosot bewirkt hierbei eine Coagulation des Albumins, eine Eigenschaft, welche zwar die Carbolsäure auch theilt, jedoch nicht in so hohem Grade. Die antiseptische Eigenschaft der letzteren Säure beruht wohl zum Theil auf der Verbindung derselben mit gewissen animalischen Substanzen.

*) Um zu entscheiden, ob ein Körper Kreosot oder Carbolsäure sei, muss man die Siedepunkte vergleichen. Ferner ist ein charakteristischer Unterschied der, dass Carbolsäure mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung giebt, welche sich nachträglich milchig weiss trübt, sowie auch Essigsäure in gelinder Wärme die Carbolsäure vollständig auflöst. Das Kreosot aus Buchenholztheer hingegen löst sich nur theilweise in Essigsäure und färbt sich mit Eisenchlorid gar nicht.

Die ausgedehnteste und wichtigste Anwendung hat in der neuesten Zeit die Carbolsäure zum Imprägniren von Hölzern, namentlich der Eisenbahnschwellen gefunden, wodurch die Fäulniss derselben verhindert, resp. ihre Haltbarkeit im Erdboden verlängert wird. Es wird hierzu das schwere Theeröl verwendet, wobei nur zu bedauern ist, dass die darin enthaltenen so werthvollen Basen Anilin und Leukolin einer vortheilhafteren Verwendung entzogen und gleichsam vollständig weggeworfen werden. Es würde eine Trennung der Carbolsäure von den genannten Körpern sich immerhin lohnen und den Vortheil noch mit sich bringen, dass die antiseptische Wirkung der Carbolsäure für sich eine um so grössere sein würde, als wenn dieselbe noch mit andern Körpern vermischt vorkommt; grade wie die Wirkung des Chinins eine grössere ist, als die der Chinarinde.

A n i l i n.

Syn: Krystallin, Kyanol, Benzidam, Phenylamin, Phenyl-Ammoniak etc. $C_{12}H_7N$.

Schon im Jahre 1826 hat Unverdorben diesen Körper durch trockene Destillation des Indigo erhalten und Krystallin genannt; Fritzsche gewann denselben dann aus der Anthranilsäure (durch Eintragen gepulverten Indigo's in eine höchst concentrirte Lösung von Alkali) und nannte ihn Anilin; Erdmann wies hierauf die Identität des Krystallins mit dem Anilin nach, während A. W. Hofmann fand, dass sich das Anilin unmittelbar durch trockne Destillation des Indigo mit Kalkhydrat darstellen lasse. Laurent und Erdmann entdeckten fast gleichzeitig das Isatin, welches alle Elemente des Indigo plus 2 Sauerstoff in sich schliesst und mit Kalkhydrat geschmolzen das Anilin giebt. Deville fand unter den Destillationsproducten des Tolu balsams das Benzoen, einen Kohlenwasserstoff, welcher mit dem Benzin die grösste Aehnlichkeit besitzt und mit rauchender Salpetersäure das Prote-Nitrobenzoen, die Anthranilsäure giebt, aus dessen mit Ammoniak gesättigter weingeistiger Auflösung Zinin durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff das Benzidam erhält, das von Fritzsche wiederum als identisch mit Krystallin und

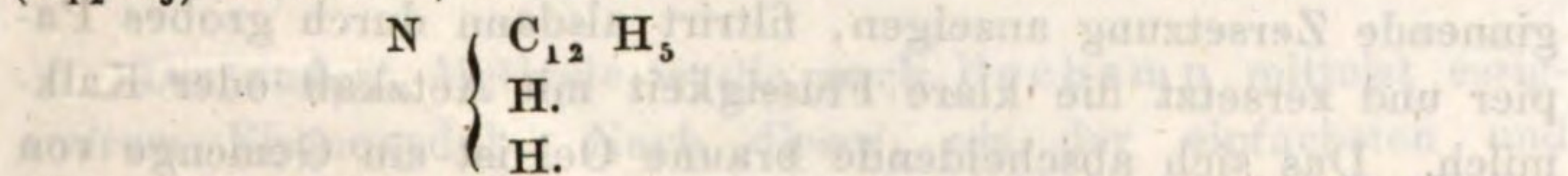
Anilin erkannt wurde. Bechamp erhielt das Anilin durch Einwirkung von Eisenoxydsalzen auf Nitrobenzin, Wöhler durch Reduction von Nitrobenzin mittelst einer alkalischen Lösung von arseniger Säure, Muspratt und A. W. Hofmann durch Destillation des Salicilamids über glühenden Kalk, Hofmann und Laurent aus der Phenylsäure mit Ammoniak*) durch Erhitzen in geschlossenen Röhren. Die Methode der Anilingewinnung aus den Oelen des Steinkohlentheers rührt von J. Runge her, welcher in denselben das Kyanol, Leukol, Pyrrol, Carbonsäure, Rosolsäure, Brunolsäure nachwies**).

Das Anilin ist eine farblose, im reinen Zustande das Licht stark brechende, sehr bewegliche, ölarartige Flüssigkeit von einem spezifischen Gewicht von 1,028. Es besitzt einen aromatischen weinartigen Geruch. Es löst sich nur in geringer Menge in Wasser, dagegen aber sehr leicht in Alkohol und Aether. Der Luft und dem Lichte ausgesetzt wird die farblose Flüssigkeit gelb und endlich ganz braun. Es siedet bei 128° C. Es löst Schwefel und Phosphor und coagulirt Eiweiss. Es löst sich in allen Säuren leicht auf und verbindet sich mit denselben zu Salzen.

Das Anilin giebt mit verschiedenen Reagentien mannigfaltige Farbenreaction, welche von jeher zum Theil sehr charakteristisch für dasselbe waren und in neuester Zeit Veranlassung zu einem wichtigen und grossartigen Industriezweige wurden. Die charakteristische Reaction des Anilins ist, dass die kleinste Spur dieses Körpers einer Auflösung von Chlorkalk, überhaupt unterchlorigsauren Salzen eine prächtige blaue oder violette Färbung ertheilt.

Es ist vorher bei der Carbonsäure der Bildung des Anilins Erwähnung geschehen. Die Darstellung desselben nach dieser

*) Man kann deshalb das Anilin als Ammoniak betrachten, worin ein Aequivalent Wasserstoff durch das zusammengesetzte Radical Phenyl ($C_{12}H_5$) ersetzt ist, nämlich:



**) Chemische Analyse des Steinkohlentheers von Dr. J. Runge. Berlin, 1837.

Methode geschieht in geschlossenen Gefässen bei anhaltend hoher Temperatur.

Wagner schlägt vor, dass man Steinkohle (Backkohle) als Grus mit Knochenmehl mengt und bei einer möglichst niedrigen Temperatur destillirt, so dass vorzugsweise Theer sich bildet. Die Kohle liefert die phenylige Säure, das Knochenmehl das Ammoniak, beide zusammen das Anilin, eine Methode, die durch Versuche zu bestätigen wäre.

Er ist auch der Ansicht, dass man aus den Steinkohlen selbst eine weit grössere Menge Anilin wird erhalten können, als es bisher der Fall war. Die Steinkohlen enthalten durchschnittlich $0,75\frac{9}{10}$ Stickstoff. Angenommen nun, dass bei vorsichtig geleiteter Destillation aller Stickstoff unter den Producten der Destillation als Anilin auftrete, so müssten 100 Kilogr. Steinkohlen 4,98 Kilogr. Anilin geben, und doch erhält man in der That kaum den zwanzigsten Theil dieser Menge. Der meiste Stickstoff entweicht in Form von Ammoniaksalzen, die ohne Zweifel Zersetzungsproducte von gepaarten Ammoniaken, namentlich von Anilin sind.

Hierin liegt ein Fingerzeig, bei der Steinkohlendestillation mehr Anilin zu erhalten, nämlich die Destillation bei so niedriger Temperatur vorzunehmen, dass weniger gasige Producte sich bilden, sondern vorzugsweise Theer auftritt, der stets anilinreicher ist, als ein Theer, der so zu sagen wider den Willen der Leuchtgasfabrikanten als Nebenproduct sich erzeugt.

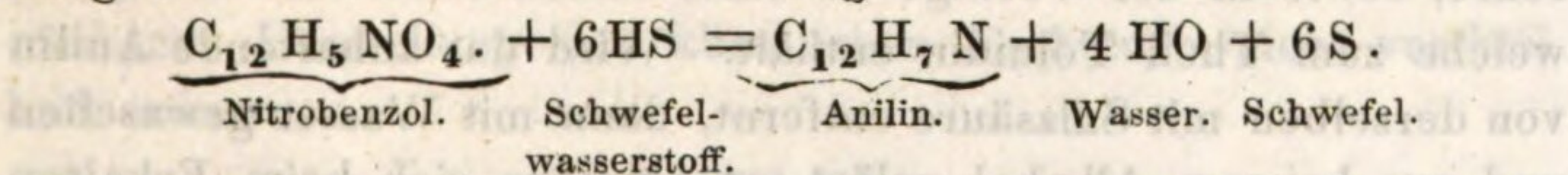
Es findet sich also das Anilin in dem schweren, dem basischen Steinkohlentheeröl, woraus es sich am vortheilhaftesten gewinnen lässt, obwohl anzunehmen ist, dass die deutschen Fabriken sich dieses Materials nicht bedienen. Man schüttelt dasselbe in grossen Ballons mit concentrirter Salzsäure, wodurch die basischen Oele gebunden werden, zieht die klare salzsaure Lösung der Basen mit dem Heber ab, dampft dieselbe über freiem Feuer so lange ein, bis sie anfängt, stechende Dämpfe zu entwickeln, welche eine beginnende Zersetzung anzeigen, filtrirt alsdann durch grobes Papier und zersetzt die klare Flüssigkeit mit Aetzkali oder Kalkmilch. Das sich abscheidende braune Oel ist ein Gemenge von unreinem Anilin und Chinolin (Leukol); man rectificirt es, wobei sich das Anilin hauptsächlich in dem Theile des Destillates fin-

det, welches bei 182° C. übergeht. Hierauf löst man das Destillat in Salzsäure und scheidet von Neuem durch ein Alkali das Anilin aus. Endlich unterwirft man das nun wiederum abgeschiedene Oel der fractionirten Destillation. Die sehr verschiedene Flüchtigkeit des Anilins und Chinolins lässt mit Leichtigkeit eine Trennung derselben bewerkstelligen; auch giebt die charakteristische Farbenreaction des Anilins mit Chlorkalk einen Anhaltspunkt bei der Untersuchung, indem das Chinolin mit demselben die tief purpur-violette Färbung nicht zeigt.

Unter den vielen Prozessen der Anilinbildung, wozu auch die Destillation des Indigo's mit concentrirter Kalilauge gehört, sind bis jetzt nur zwei besonders hervorzuheben als diejenigen, nach welchen die enormen Quantitäten Anilin, welche jetzt in den Handel gelangen, fabrizirt werden. Die eine ist die Behandlung des Nitrobenzols mit Schwefelwasserstoff, die andere mit essigsaurem Eisenoxydul.

Nach der ersteren Methode wird eine Auflösung von Nitrobenzol in Alkohol mit Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach 24 Stunden ist der Schwefelwasserstoff zer setzt, indem sich Schwefel ausgeschieden hat. Man wiederholt die Operation, so lange sich noch Schwefel absetzt. Der Prozess wird ausserordentlich beschleunigt, wenn man die Flüssigkeit nach dem Sieden in einer Retorte zum Sieden erhitzt. Sobald der Schwefelwasserstoff nicht mehr zerlegt wird, versetzt man die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, destillirt den Alkohol ab und scheidet aus dem rückständigen salzsauren Salze die Base durch Kalkhydrat, die Trennung von Ammoniak wird durch Umwandlung in oxalsaures Salz und Destillation bewirkt.

Die Umwandlung des Nitrobenzols in Anilin durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff erfolgt nach der Formel:



Die andere Methode ist die nach Bechamp mittelst essigsaurem Eisenoxydul. Nach dieser, als der einfachsten und zweckmässigsten, werden Nitrobenzol, verdünnte Essigsäure und Eisenfeilspähne miteinander vereinigt, wodurch die Anilin-

bildung bewerkstelligt wird und das Anilin alsdann durch Destillation gewonnen und durch Rectification gereinigt. Die anzuwendenden Verhältnisse sind auf 500 Grm. Nitrobenzol, 500 Cc. verdünnte Essigsäure und 750 Grm. Eisenfeile. Man trägt die Letztere portionenweise in das in einer Retorte befindliche Gemisch beider Flüssigkeiten ein, was unter fortwährender Wasserstoffentwicklung geschieht, und destillirt alsdann das gebildete Anilin ab.

Nach Williams werden hierbei folgende Verhältnisse genommen: Man mischt in einer Retorte $\frac{1}{4}$ Pfund Eisenfeile mit beiläufig 2 Unzen Essigsäure, und setzt dann beiläufig ein gleiches Volumen Nitrobenzol zu. Nach wenigen Minuten tritt ein lebhaftes Aufbrausen ein, und das Anilin destillirt mit Wasser über. Bisweilen muss die Reaction durch Anwendung einer sehr gelinden Wärme befördert werden; sie findet aber mit der grössten Leichtigkeit statt, und man hat nur eine genügende Condensationsvorrichtung anzuwenden. Da das Anilin nahezu die Dichtigkeit des Wassers hat, so sondert es sich nicht leicht auf der Oberfläche ab, aber der Zusatz von wenigen Tropfen Aether, welcher sich im Anilin auflöst, bringt es auf die Oberfläche. Man kann es dann decantiren, worauf man es behufs des Trocknens kurze Zeit über Chlorcalcium stehen lässt und hernach durch Rectification reinigt. Die Darstellung nach dieser Methode scheint nicht so gut zu gelingen, wenn man mit grossen Quantitäten arbeitet. Wenn das nach dieser Methode dargestellte Anilin destillirt wird, so geht am Ende dieser Operation häufig, namentlich wenn die theoretisch berechnete Menge des Eisens d. s. 6 Theile auf 2 Theile Nitrobenzol, oder ein Ueberschuss genommen wurde, eine dicke Flüssigkeit über, welche sich im Kühlrohre, sowie in der Vorlage zu einer festen Substanz verdichtet, welche zum Theil Toluidin enthält. Wird das anhaftende Anilin von derselben mit Salzsäure entfernt, dann mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol gelöst, so scheiden sich beim Erkalten schöne gelbrothe tafelförmige Krystalle von Stickstoffbenzid (Azobenzols) aus, welche durch Behandlung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff wieder in Anilin zurückgeführt werden können.

Chinolin.

Syn: Chinoëlin, Leukol, Leukolin. $C_{18}H_8N$.

ist von Runge ebenfalls in dem Steinkohlentheeröl unter den letzten flüchtigen Producten desselben gefunden worden.

Das Chinolin ist ein farbloses, das Licht stark brechendes Oel von starkem, nicht angenehmem Geruch und bitter-scharfem Geschmack. Das specifische Gewicht ist 1,081. bei 10°, der Siedepunkt 239° C. Dasselbe brennt mit russender Flamme. Es ist leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Aether und vielen andern Körpern. Es giebt nicht die Reaction des Anilins mit unterchlorigsaurem Kalk, bildet dagegen mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen blauen Niederschlag.

Das Chinolin hat in der neuesten Zeit eine grosse Bedeutung in der Farbenchemie dadurch erlangt, dass aus ihm ein kornblauer und veilchenblauer Farbstoff hergestellt wird, welcher an Schönheit nicht seinesgleichen in der Färberei hat.

Picolin.

$C_{23}H_7$ ist eine dem Anilin isomere Base, welche von Anderson entdeckt wurde und neben dem Anilin und Chinolin im Steinkohlentheer vorkommt. Bei der vorerwähnten Methode der Abscheidung der Basen aus dem Theer mittelst Säure etc. und schliesslicher Destillation geht Picolin zuerst über, da es leichtflüchtiger als Anilin ist. Es ist wesentlich verschieden von dem Anilin, da sein specifisches Gewicht 0,955 ist, der Siedepunkt 133° C. und dasselbe auch nicht die charakteristische Anilinreaction giebt. Es ist im Uebrigen ein farbloses, sehr bewegliches, durchdringend riechendes Oel. Die Anwesenheit des Picolins im Anilin wird zur Darstellung der künstlichen Farbstoffe nicht vorthellhaft sein.

Lutidin,

eine dem Toluidin isomere Base, die ebenfalls im Theeröl auftritt, namentlich aber unter den Basen des bituminösen Schieferöls.

Es ist eine ölige, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, welche schwer löslich darin ist. Der Geruch ist aromatisch. Siedepunkt 154° C.

Wie wir in dem Vorhergehenden gesehen haben, werden die ölhaltigen Producte, welche durch Destillationen der Steinkohlen bei hoher Temperatur gewonnen werden, wie dies in den Leuchtgasfabriken der Fall ist, Theere genannt.

Der Theer der Gasfabriken ist somit gewissermassen ein unfreiwilliges Product für die Gewinnung der mineralischen Oele. Es werden aber auch die Kohlen nur zum Zwecke der Oelgewinnung destillirt und der hierbei erhaltene Theer unterscheidet sich von obigen Producten ganz wesentlich.

Steigt die Temperatur bei der Destillation nicht über 600° C., so ist sie zweckmässig zur Gewinnung von Oelen, während zu der Erzeugung von Leuchtgas am besten eine Temperatur von 1000° bis 1200° C. erforderlich sein wird. Man sollte auch nicht vergessen, dass, um die grösstmögliche Quantität und die reinsten Oele zu gewinnen, verschiedene Kohlen verschiedener Hitze bedürfen, indem einige derselben ihre flüchtigen Bestandtheile leichter als andere von sich geben.

Nimmt man an, dass dieselben Kohlen, deren Theer und die darin enthaltenen Verbindungen, auf den vorhergehenden Blättern beschrieben worden, bei einer Temperatur, die nicht über 300° C. hinausgeht, trocken destillirt werden, so werden die Producte an Qualität und Quantität wesentlich verschieden von den bereits beschriebenen sein.

Anstatt des Benzols wird Eupion auftreten; Naphtalin wird sich nicht bilden und wenn es geschieht, nur in sehr geringer Quantität; die Menge von Paraffin wird steigen und der Betrag von Kreosot oder Carbolsäure abgenommen haben, so dass damit bei der Reinigung eine Ersparniss erzielt werden kann. Paraffin tritt indessen nur bei Cannel- und Bogheadkohle auf.

Es wird auch eine grosse Veränderung in der Qualität der Oele sich zeigen. Anstatt der Steinkohlentheernaphta, die in gewöhnlichen Lampen nicht rauchfrei verbrennbar, weil

sie mit Kohlenstoff überladen ist, wird ein grosser Ertrag an Oelen vorhanden sein, mit einer geringeren Aequivalentzahl von Kohlenstoff, welche sich vorzüglich zur Beleuchtung, sowie zum Maschinen schmieren eignen dürften.

In Folgendem sind die Resultate gegenübergestellt, welche eine Tonne Newcastle-Cannelkohle, die bei verschiedenen Temperaturen einerseits zur Erzeugung von Leuchtgas und andererseits zu der von Oelen destillirt wurde, gegeben.

Destillirt zur Gewinnung von Gas.

Producte:

Kohlengas	7.450 Kubikfuss,
Kohlentheer	18½ Gallone,
Koks	1200 Pfund.

Producte des Kohlentheers:

Benzol	3 Pinten,
Kohlentheer-Naphta	3 Gallonen,
Schweres Oel,	
Naphtalin etc.	9 Gallonen.
Summa	<u>12¾ Gallonen.</u>

Destillirt zur Gewinnung von Oelen.

Producte:

Gas	1.400 Kubikfuss,
Rohes Oel	68 Gallonen,
Koks	1280 Pfund.

Producte des rohen Oels:

Eupion	2 Gallonen,
Lampenöl	22.5 Gallonen,
Schweres Oel und	
Paraffinen	24 Gallonen.
Summa	<u>48.5 Gallonen.</u>

Producte der trockenen Destillation der Braunkohle.

Die Braunkohle erleidet bekanntlich, in verschlossenen Räumen einer höheren Temperatur ausgesetzt, wie jede organische Substanz eine Zersetzung der Art, dass sich ihre Bestandtheile zu neuen, von ihr selbst ganz verschiedenen Producten vereinigen, die in ihrer Mannigfaltigkeit Theer, Gas und Wasser bilden unter Zurücklassung von Koks.

Dieser Rückstand bildet eine sehr kohlenstoffreiche Materie, welche ihre äussere Beschaffenheit von derjenigen des Materials, aus dem sie gebildet worden, entlehnt, und die den der Menge nach sehr verschiedenen anorganischen Rückstand der Kohle enthält.

Der Theer ist das Material, aus welchem die werthvollen Producte: Photogen, Paraffin u. s. w. gewonnen werden, und eine grosse Menge derselben von guter Beschaffenheit aus den zu seiner Darstellung verwendeten Stoffen zu erzielen, ist demnach Hauptaufgabe.

Die wichtigsten Momente einer Theererzielung sind, dass man die zu seiner Erzeugung dienenden Substanzen einer möglichst niederen Temperatur aussetzt, und dass man die Destillationsproducte aus den Räumen, in denen sie gewonnen werden, möglichst schnell und ohne ihnen einen grossen Widerstand entgegen zu setzen, abführt. Letzteres erreicht man durch Benutzung möglichst weiter Leitungsröhren für die Destillationsproducte, sowie durch möglichste Umgehung von hydraulischen Sperrungen und durch zweckmässige Konstruktion der Kühlapparate.

Wird der Theer destillirt, so gehen die ersten leichtesten Oele bei etwa 100° C. zugleich mit einer geringen Quantität dem Theer noch beigemengten Wassers über. So lange, als letzteres noch nicht vollständig abgeschieden ist, erhebt sich die Temperatur auch nur wenig, dann aber steigt sie verhältnissmässig

schnell bis über 200° C., und nun tritt ein Punkt ein, wo die Destillation stockt und ein heftiges Getöse innerhalb der Blase bemerkbar wird. Gleichzeitig erscheint unter den Destillationsproducten wieder etwas Wasser. Das von diesem Moment an auftretende Destillat sind die paraffinhaltigen erstarrenden Oele, deren Gehalt an reinem Paraffin bei den Theeren verschiedener Kohlen sehr verschieden ist.

Wird die Destillation so lange fortgesetzt, bis keine flüssigen Producte mehr übergehen und geräth alsdann der Boden der Blase ins Rothglühen, so findet eine massenhafte Entwicklung gelber, äusserst beissender Dämpfe statt, gleichzeitig zeigt sich eine gelbe griesige zähflüssige Materie, welche Naphtalin, diesen steten Begleiter aller bei sehr hohen Temperaturen erzeugten Zersetzungsproducte, enthält. Die bei der trocknen Destillation der Braunkohle als Endproducte erzielten Substanzen, welche nun verkäuflich, sind das Photogen oder Mineralöl, das Solaröl und Maschinenschmieröl als flüssige Producte, nächstdem das Paraffin als festes Product.

Das Photogen,

auch Mineralöl, Hydrocarbür, Schieferöl, ist eine dünne ätherische Flüssigkeit, die abweichend von andern Oelen wegen ihres niedrigen specifischen Gewichts in Lampen mit tiefliegendem Oelbehälter gebrannt wird, woselbst sie oft über 6 Zoll hoch zu steigen hat.

Da das Photogen nur ein Gemenge von verschiedenen Oelen ist, so ist es begreiflich, dass die specifischen Gewichte und die Siedepunkte in verschiedenen Photogenen zwischen verschiedenen Grenzen liegen werden.

Die specifischen Gewichte guten Photogens liegen durchschnittlich zwischen $0,815 - 0,835$, wonach sich die specifischen Gewichte der es zusammensetzenden Oele zwischen $0,760 - 0,865$ schätzen lassen, und je nachdem im Gemisch mehr die niederen oder höheren specifischen Gewichte vertreten sind, wird sich dasselbe $0,815 - 0,835$ nähern. Hat das im Handel vorkommende Photogen nur ein specifisches Gewicht von $0,780$, so kann man annehmen, dass dasselbe mit Spiritus gemischtes Terpentinöl ist

und daher Explosionen veranlassen kann. Es kommt auch Photogen vor, das ein specifisches Gewicht von 0,841, oft sogar 0,851 und darüber hat; dies kann jedoch der Docht der Lampe nicht hoch genug saugen.

Die Siedepunkte des Photogens bewegen sich zwischen 100 und 300° C. Einen höhern Siedepunkt als ca. 300° C. darf es nicht haben. Oele von höherem Siedepunkt heissen Solaröle. Nach Hübner hängt die Gefährlichkeit eines Photogens nur von dessen Siedepunkte und nicht von dem specifischen Gewicht ab, so dass das leichteste Photogen nicht immer das gefährlichste wäre.

Was die Ausbeute der Kohlen an Photogen betrifft, so giebt es Kohlen, deren Theere zwischen 100° und 300° C. ein Oel von 0,900 und mehr durchschnittlichem specifischem Gewicht liefern, andere die zwischen dieser Temperatur ein Oel von 0,800 liefern, wie das Material, welches Hübner verarbeitet. Jenes Oel ist total unbrauchbar, letzteres das vorzüglichste. Es fehlen die zahlreichsten Uebergänge der specifischen Gewichte bei gleichem Siedepunkte übrigens nicht; so giebt es unter andern Braunkohlen, deren Theer leichte Oele liefern, die schon bei niedrigen Siedepunkten, etwa zwischen 150 und 240° C., das höchste durchschnittliche specifische Gewicht von 0,815—0,820 erreicht haben; das Photogen aus solchen wird um so weniger werthvoll sein, je niedriger dessen höchste Siedepunkte liegen, denn um so flüchtiger ist es, selbst wenn es das Maximum des specifischen Gewichts hätte.

Das Photogen ist um so besser, je niedriger das specifische Gewicht bei hohen Siedepunkten. Das beste Photogen ist dasjenige, welches aus einem Gemisch von Oelen besteht, deren Siedepunkte zwischen 100° und 240° C., oder noch besser zwischen 100 und 300° C. und deren specifische Gewichte zwischen 0,700 und 0,820 liegen, welches im Durchschnitt 0,795—0,805 wiegt, und in welchem die leichteren Oele im Verhältniss zu den schwereren vorwaltend sind.

Das Photogen muss weiss oder hellweingelblich sein und besteht in ersteren Falle besonders aus Oelen von niedrigem Siede-

punkte, die auch durch gespannte Wasserdämpfe leicht zu verflüchtigen sind. Photogen bei hohem Siedepunkt gewonnen ist gelblich gefärbt. Es darf ferner keinen unangenehmen und starken Geruch haben.

D a s S o l a r ö l

darf bei 10° C. noch kein Paraffin ausscheiden; in einer Flasche geschüttelt darf es die Blasen nicht schneller aufsteigen lassen, wie Rüböl. Es dient zum Brennen in Carcel- und Moderateurlampen.

Von derselben Verschiedenheit, wie das Photogen des Handels, wird auch das Solaröl sein. Da alles Oel, was von Fabrikanten nicht zu Photogen verwendet werden kann, zu Solaröl genommen wird, so enthält das Solaröl auch Oele von niedrigem Siedepunkte. Die höchsten Siedepunkte des Solaröls liegen über 300° C., die niedrigsten aber, wo die Photogenöle aufhören; jedoch darf dieser Punkt nicht unter 240° liegen.

Beim Solaröl sind indessen nicht bloss die Siedepunkte maassgebend, sondern es kommt auch auf das specifische Gewicht an. Es muss ein specifisches Gewicht von 0,830—0,835, höchstens 0,860 haben. Gutes Solaröl hat eine hellweingelbe Farbe und darf so wenig wie gutes Photogen beim Schütteln mit Lauge an letztere darin lösliche Stoffe abgeben. Verändert es dabei seine Farbe, so darf man annehmen, dass es bei längerer Aufbewahrung dunkelt. Es hat dann meist auch einen penetranten Geruch, der dem Stoffe, welcher das Nachdunkeln veranlasst, eigenthümlich ist. Beim Brennen darf es so wenig wie Photogen den Docht schnell verkohlen. Gleiche Quantitäten Solaröl in gleicher Zeit verbrannt, wie Photogen, entwickeln mehr Licht wie letzteres, und besonders deshalb und weil meistens bei der Fabrikation mehr Solaröl als Photogen gewonnen wird, ist dieses ein so billiges Beleuchtungsmaterial.

D a s M a s c h i n e n s c h m i e r ö l

hat ein specifisches Gewicht von über 0,920—0,950, im Durchschnitt 0,935 specifisches Gewicht; die englischen Fabrikanten

mischen demselben etwas Wallrath bei. Dieses Oel ist paraffinhaltig, muss aber bei -2° noch flüssig bleiben und darf nur wenig Geruch haben.

Die Producte der trockenen Destillation des Torfes.

Unterwirft man lufttrockenen Torf in verschlossenen Gefässen der Einwirkung der Hitze, so entweicht zuerst das hygroskopische Wasser, welches er bekanntlich in grosser Menge enthält. Die Entwicklung von Wasserdämpfen dauert ziemlich lange und erst nach Entfernung fast sämtlichen Wassers, wozu schon eine Temperatur erforderlich ist, die sich der dunkeln Glühhitze nähert, beginnt eine anhaltende starke Entwicklung von Oeldämpfen, nach welchen die Theer- mit Essigdämpfen und Ammoniak gemischt auftreten, während gegen das Ende der Destillation das Auftreten von Cyanammonium nicht unerheblich ist. Alle diese Producte sind gleichzeitig mit Gasarten gemischt und zwar verflüchtigt sich anfangs mit den Oeldämpfen fast nur Kohlensäure, später werden die verschiedenen Kohlenwasserstoffgase vorherrschend, welche leicht entzündbar sind und anfangs mit schwacher, dann mit hellleuchtender, nicht russender Flamme brennen. Am Ende der Operation besteht das übergelassene Gas fast nur aus Kohlenoxyd.

Es sind aber vier Hauptproducte der Destillation hervorzuheben:

1. Theer,
2. Wasser in Verbindung mit Ammoniak und Essigsäure,
3. Gase,
4. Koks.

Es ist einleuchtend, dass die Resultate einer jeden Destillation bedeutend variiren werden, je nach der Qualität und dem Wassergehalt des Torfes, namentlich aber auch in Bezug auf die verschiedene Einwirkung der Hitze.

Sehr wesentlich scheint hierbei auch der Wassergehalt des Torfes zu sein und sehr nachtheilig auf die Bildung der empyreumatischen Oele einzuwirken.

Die fabrikmässige Gewinnung der mineralischen Oele aus

dem Torf geschieht abweichend von der Destillation der Kohlen und anderer bituminöser Substanzen. Reece war der Erste, welcher auf ein Verfahren zur trockenen Destillation im Jahre 1849 in England ein Patent nahm und auf dessen Veranlassung sich auch die Irish-Peat-Company gründete.

Der eigentliche Destillationsapparat für Torf bildet ein einem Hochofen ähnlichen Ofen, in welchem die Verbrennung vor sich geht und durch einen gepressten Luftstrom unterhalten wird. Der Ofen hat oben einen Fülltrichter und Ventil zum Einschütten des Materials, in seinem untern Ende verengert er sich und da an dieser Stelle das Gebläse einmündet, so findet in diesem engeren Theile die eigentliche Verbrennung, in dem obern weitem Theil aber die Destillation des Torfes statt. Sobald der Ofen gefüllt, das Feuer entzündet und das Gebläse eine Zeit lang im Gange ist, wird der unmittelbar über dem Feuerraum befindliche Torf zersetzt, und bildet theils durch seine Verbrennung, theils durch die Erhitzung der darüber liegenden Torfschichten die gewöhnlichen verschiedenen Destillationsproducte in dampf- und gasförmiger Gestalt. Diese entweichen durch ein Abführungsrohr in eine Vorlage, wo sich Theer und Wasser absetzen und durch ein anderes Rohr nach einer Cisterne abfliessen, während die Gase durch eine doppelte Reihe aufrecht stehender Condensationsröhren von 25 Fuss Höhe und 1 Fuss Weite gehen. Während des Durchgangs der Gase scheidet sich in den Röhren noch mehr Theer und Wasser ab, die durch kleinere Röhren an den untern Theilen der Kasten zu einem gemeinschaftlichen Sammelgefässe geleitet werden. Die Gase passiren darnach durch ein System von acht 20 Fuss hohen Thürmen, die in vier Reihen aufgestellt sind; oben befindet sich ein Wasserrohr und vertheilt mittelst einer Schaukelvorrichtung ununterbrochen gleichmässige Ströme von Wasser über die Steine, so dass die durch sie hinziehenden Gase vollständig gereinigt werden. Hierauf werden die Gase in grossen Behältern gesammelt und von dort zu den verschiedenen Feuerungen vertheilt.

Die Oefen sind oben durch eine Plattform oder Gichtbühne vereinigt, auf welcher ein System von kleinen Eisenbahnen befindlich ist, um die Torfwagen, die mittelst eines eignen hydrau-

lischen Krahnes auf die Höhe der Gichtbühnen gehoben werden, zu den verschiedenen Füllöffnungen bringen zu können.

Die Trennung der Destillationsproducte geschieht, indem man die wässrige Lösung mit Kalk sättigt, Ammoniak und Holzgeist abdestillirt, ersteres mit Schwefelsäure sättigt. Der Theer wird zur Gewinnung der Oele und des Paraffins mittelst überhitzten Dampfes einer nochmaligen Destillation unterworfen.

Es sei noch der Versuche erwähnt, welche Kane und Suvillan anstellten, um zu entscheiden, ob es vortheilhafter sei, den Torf in Retorten zu destilliren oder nach dem System von Reece in einem Schachtofen mit Gebläse. Die Destillation bestand aus der Torf- und aus der Theerdestillation; bei ersterer Methode wurde Kohle, bei zweiter Asche als Rückstand gewonnen. Die erhaltenen Resultate lieferten kein wesentlich abweichendes Ergebniss, wie dies folgende vergleichende Tabelle ergiebt:

Destillation in Retorten. Destillation mit Luftzutritt.

Art des Torfes.	Wasser, resp. wässrige Pro- ducte.	Theer.	Kohle.	Gas.	Wasser und wässrige Pro- ducte.	Theer.	Asche.	Gase.
1) Leichter Torf, obere Lage.	32,273	3,577	39,132	25,018	31,678	2,510	2,493	63,139
2) schwerer Torf, desselben La- gers.	38,201	2,767	32,642	26,489	30,663	2,395	7,226	59,716
3) schwerer dichter Torf.	21,189	1,462	18,973	57,746	29,818	2,270	2,871	65,041

Die weitere Destillation des Theeres und der wässrigen Producte ergab bei beiden Versuchsreihen mit denselben Torfsorten nachfolgende Resultate:

Von der Destillation in Retorten herrührend.					Von der Destillation mit Luftzutritt herrührend.				
Torfsorte.	Ammoniak.	Essig-säure.	Holz-geist.	Paraffin. Oele.	Ammoniak.	Essig-säure.	Holz-geist.	Paraffin. Oele.	
I.	0,187	0,296	0,171	0,179 1,480	0,322	0,179	0,158	0,169 1,220	
II.	0,393	0,286	0,197	0,075 1,136	0,334	0,268	0,156	0,086 0,946	
III.	0,181	0,161	0,119	0,112 0,913	0,194	0,174	0,106	0,119 1,012	

Vohl, welcher die Destillation abweichend von dem Reeceschen Verfahren in Retorten vornimmt, unterwirft den Theer, nach der Trennung von der wässrigen Flüssigkeit, der fractionirten Destillation in einer eisernen Blase, wobei zuerst ein dünnflüssiges Oel übergeht, welches durch Schütteln mit kaustischer Lauge von Kreosot und allen sauren Bestandtheilen gereinigt wird. Das dadurch erhaltene, beinahe farblose Rohöl wird hierauf mit 10 Prozent Schwefelsäure von 66° B. geschüttelt, sodann nach einiger Ruhe von der dunkelbraun gefärbten Säure abgezogen, mit verdünnter Lauge versetzt und in dem Abblaseständer dem Abblasen unterworfen. Diese Prozedur besteht darin, dass man das Oel einem in vertikaler Richtung auf seine Oberfläche geleiteten Wasserdampfstrahl von $1\frac{1}{2}$ Atmosphärendruck aussetzt, wodurch alles Photogen abgeblasen, durch die Wasserdämpfe fortgeführt und in einer Kühlvorrichtung verdichtet wird. Das nach dem Abblasen im Ständer zurückbleibende Oel ist das sogenannte Schmieröl und bedarf keiner weiteren Behandlung. Bei fortgesetzter Destillation des Theeres geht eine sehr paraffinhaltige, schnell erstarrende Masse über, welche dann ebenso wie das Oel mit Lauge und Schwefelsäure behandelt, sodann durch Abblasen von allen noch anhängenden flüchtigen und riechenden Oeltheilen gereinigt und durch einen Saugapparat von dem anhängenden wenig flüchtigen Oel vorläufig befreit wird. Zur vollständigen Entfernung dieses Oels wendet Vohl das Verfahren an, je 100 Pfund des Paraffins mit 10 Quart weissem Photogen zusammen zu schmelzen, nach dem Erkalten die Masse bei 25° C. zu pressen, und nöthigenfalls diese Operation nochmals zu wiederholen.

Im Anschluss hieran mögen noch folgende Resultate der Torfdestillation ihre Stelle finden:

Vohl erhielt aus 100 Theilen lufttrockenen (oldenburger und hannöverscher Stichtorf) Torfs:

Theer	9,0630
Ammoniakwasser .	40,0000
Kohlen	35,3120
Gas-Verlust . . .	15,6250

Wagenmann aus zwei Sorten Torf aus der Neumark in 100 Theilen Torf:

Koks	27,70	25,77
Ammoniakwasser	50,01 mit 0,32 NH ₃	58,03 mit 0,25 NH ₃ .
Theer	4,89	5,190
Gase und Dämpfe	17,400	11,11

Kane und Sullivan erhielten aus in Retorten destillirtem Torfe folgende Resultate:

Theer	9,0030
Ammoniakwasser	49,9000
Kohlen	35,3120
Gas-Verlust	15,6350

No.	Fundort des Torfes.	Wasser	Theer	Kohle	Gas
1.	Leichter Torf	23,600	2,000	37,500	36,900
2.	Mischung von ungefähr gleichen Theilen der beiden Sorten vom Mount Lucas Bog bei Philipstown				
3.	Dichter Torf	32,273	3,577	39,132	25,013
4.	Leichter Torf, obere Lage von Wood of Allen	38,102	2,767	32,642	26,948
5.	Schwerer dichter Torf von Wood of Allen				
5.	Obere Lage von Ticknevin	38,628	2,916	31,110	32,346
	Derselbe bei Rothgluth destillirt	32,098	2,344	23,437	42,121
6.	Obere Lage von Shannon	38,127	4,417	21,873	35,693
7.	Dichter Torf von Shannon	21,189	1,462	18,973	57,746
Durchschnitt		31,378	2,787	29,222	36,616

Diese quantitativen Angaben beziehen sich aber nur auf die Destillation des Torfes in Retorten.

Bei der Destillation mit Zuführung der Luft in Schachtöfen wird natürlich gar keine Kohle zurückbleiben, Asche gebildet und die Menge des Gases gesteigert werden. Nach einer genauen Untersuchung Vohl's ergeben sich, als die näheren chemischen Bestandtheile der Torf-Destillationsproducte, wie sie im Ammoniakwasser, Theer und den Gasen enthalten sind:

1. Neutrale Kohlenwasserstoffe:

Turfol	specif. Gewicht	0,820
Schweres Oel (Schmieröl) „ „		0,885

2. Flüchtige Säuren:

Kohlensäure	} gasförmig
Schwefelwasserstoffsäure	
Cyanwasserstoffsäure	
Essigsäure	
Buttersäure	
Valeriansäure	
Carbolsäure.	

3. Flüchtige Basen:

Ammoniak
Aethylamin
Picolin
Lutidin
Anilin.

4. Gasförmige Producte:

Elayl
Sumpfgas
Wasserstoffgas
Kohlenoxydgas.

Bei der fabrikmässigen Gewinnung der Destillationsproducte kann und wird aber auf alle diese einzelnen Stoffe durchaus

nicht Rücksicht genommen und dieselben nicht isolirt dargestellt, was auch bei manchen ihres geringen Vorkommens wegen nicht gut ausführbar wäre.

Bei der Destillation im Grossen beschränkt man sich daher auf die Gewinnung und Verwerthung oben genannter 4 Producte: Ammoniakwasser, Theer, Kohle und Gase. Der Theer enthält die mineralischen Oele und wird zur Gewinnung derselben einer weiteren Behandlung unterworfen.

Vohl stellte aus dem Torftheer oben erwähnten Torfes durch wiederholte Destillation folgende Producte dar:

100 Theile Torf gaben:	
Reine Producte	Leichtes Oel (Photogen) 19,457 von 830 spec. Gew.
	Schweres oder Schmieröl 19,547 „ 870 „ „
	Asphalte 17,194
	Paraffin 3,376
	Kreosot und Verlust . . 40,486
Blausäure, Schwefel, Spuren.	

Hiernach gaben 100 Pfund lufttrockenen Torfes:

Leichtes Oel (Torfphotogen) Turfol*)	1,7633
Gas- oder Schmieröl	1,7715
Asphalt	1,5582
Paraffin	0,3005
Kohlen	35,3120
Wasser (mit Ammoniak und Essig s.)	40,0000
Gas	15,6250
Kreosot und Verlust	3,6695

Derselbe erhielt ferner aus 100 Gewichtstheilen schottischen Stichtorfes:

Turfol	0,35
Gas- oder Schmieröl	0,45
Paraffin	0,01
Kreosot	
und Carbolsäure . .	0,19
Kohlenrückstand . .	49,51

*) Das leichte Oel des Torftheeres, also das Torfphotogen, nennt Vohl Turfol.

Ammoniakwasser	. 28,01
Gas	20,87
Theerdestillations- rückstand u. Verlust	0,60
	100,00.

Als Resultat einer fabrikmässigen Gewinnung der Destillationsproducte des Torfes aus einem Stichtorf im Anhaltischen, ergiebt sich nach Hess, dass der Theer, bei einem specifischen Gewicht von 0,965 in den Jacobischen Oefen, einer Combination des Retorten- und Schachtofensystems, destillirt, liefert:

1. 10 Procent rohes leichtes Oel von 0,888 specifischem Gewicht,
2. 40 Procent rohes schweres Oel von 0,940 specifischem Gewicht,
3. $25\frac{1}{4}$ Procent rohe Paraffinmasse,
4. 15 „ Asphaltrückstand,
5. $4\frac{3}{4}$ „ Gase und Arbeitsverlust,
6. 5 „ Wasser.

100 Pfund Theer oder die daraus erzielten, unter 1. 2. 3. genannten Rohproducte geben durch die weitere Behandlung:

Die 10 Pfund rohes leichtes Oel:

- a) an Photogen 5,401 Pfund.
- b) an rohem Kreosot . . 0,908 „

Die 40 Pfund rohes schweres Oel:

- c) an roher Paraffinmasse 1,908 Pfund
- d) an Photogen 1,573 „
- e) an rohem Kreosot . . 1,936 „
- f) an Solaröl 24,336 „

Die $25\frac{1}{4}$ Pfund rohe Paraffinmasse:

- g) an roher Paraffinmasse 16,018 Pfund
- h) an Photogen 3,249 „
- i) an Solaröl 1,707 „
- k) an rohem Kreosot . . 0,659 „

oder zusammengekommen 100 Pfund Theer:

- ad a, d, h) an Photogen . . . 10,224 Pfund
- ad f, i) an Solaröl 26,043 „

ad c, g) an roher Paraffinmasse 17,926 „
ad b, e, k) an rohem Kreosot. 3,503 „

Mithin geben 100 Pfund lufttrockenen Torfes:

a) 0,476 Procent Photogen von 0,830 spec. Gew.
b) 1,212 „ Solaröl „ 0,865 „ „
c) 0,162 „ rohes Kreosot
d) 1,200 „ schwefelsaures Ammoniak
e) 0,626 „ schweres paraffinhaltiges Oel
f) 0,133 „ reines weisses Paraffin.

Der grösste Theil oben erwähnter Producte ist schon früher bei den Destillationsproducten des Holzes, der Steinkohle in chemischer und physikalischer Beziehung genauer beschrieben worden und es muss sich das Folgende hauptsächlich auf Beschreibung der von Vohl genauer untersuchten, dem Torfe eigenthümlichen Producte beschränken.

Das Photogen des Torfes ist von Vohl Turfol genannt worden. Es besteht aus einem wasserhellen, farblosen, dünnflüssigen Oele von nicht unangenehmem Geruch. Es ist vollständig flüchtig und bräunt sich nicht an der Luft. Das specifische Gewicht ist 0,835. Es ist ein kräftiges Lösungsmittel für Fette, Harze und Kautschuck, welche Substanzen es beim Verdunsten unverändert zurücklässt. Es ist sauerstofffrei und ein reiner Kohlenwasserstoff.

Das Turfol geht auch eine Nitroverbindung ein, welche einen angenehmen, dem Moschus und Bittermandelöl ähnlichen Geruch annimmt und zum Parfümiren der Toilettseife angewendet werden kann. Für sich sowohl, wie mit Alkohol gemischt, liefert es ein vorzügliches Fleckenwasser. Die Hauptanwendung ist die als Beleuchtungsmaterial. Das Turfol hat somit, namentlich auch in Bezug auf seine Nitroverbindung, sehr grosse Aehnlichkeit mit dem Benzol.

Das aus dem Torfe gewonnene Gas- oder Schmieröl ist von hellbrauner Bierfarbe, besitzt einen unbedeutenden Geruch und ist weniger flüchtig als das Turfol. Es brennt mit blendend weissem Lichte und besitzt eine grössere Leuchtkraft, als das Turfol, welches durch seinen grössern Kohlenstoffgehalt bedingt wird.

Mit den geeigneten Materialien versetzt, liefert es ein sehr gutes Schmiermaterial, das weder durch Verharzen, noch durch Kälte fest wird. Auch kann dieses Oel zum Schmieren der Spindeln in den Baumwollspinnereien benutzt und zum Versetzen des Rüböls und des Thrans verwendet werden.

Das Oel ist ebenfalls sauerstofffrei. Das specifische Gewicht desselben übersteigt nicht 0,870.

Der aus dem Torfe gewonnene Asphalt ist von schön schwarzer Farbe und findet seine Verwendung zur Eisenlack- oder zur Russbereitung.

Das Paraffin, welches man durch trockene Destillation des Torfes erhält, ist von grosser Schönheit, hart, klingend und durchscheinend wie Alabaster. Die Ausbeute an reinem Paraffin übersteigt die des besten Blätterschiefers um das Doppelte, kömmt demnach der Ascherslebener Braunkohle ziemlich gleich.

Aus diesem Grunde eignet sich der Torf vorzüglich zur Gewinnung des Paraffins. Ohne Nachtheil kann dasselbe zur Lichtermasse mit 10 Procent Stearin versetzt werden.

Der bei der Torfdestillation zurückbleibende Koks giebt ein vorzüglichliches Brennmaterial. Das wässrige Destillat ist zur Essigsäure und Ammoniakbereitung vortheilhaft zu verwenden, auch kann dasselbe mit dem pulverisirten Kohlenrückstande gemischt als Dünger Anwendung finden. In ihm kommt auch ein Product der Holzdestillation, der Holzgeist- oder Methylalkohol vor.

Das sich bei der trocknen Destillation des Torfes entwickelnde Gas besteht aus einem Gemisch von ölbildendem Gas, Sumpfgas, Wasserstoffgas, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Schwefelwasserstoffgas, Cyanwasserstoff und Ammoniak, nebst Dämpfen des leichten Turfols.

Das Kreosot des Torfes ist von dunkelbrauner Farbe und enthält 80 bis 85 Procent reines Kreosot. Die verunreinigenden Bestandtheile sind Carbolsäure, Buttersäure, Propionsäure und Picamar.

Destillationsproducte von Asphalt, Bitumen, Petroleum etc.

Der schon vorübergehend erwähnte Asphalt von Neu-Braunschweig, die jetzige sogenannte Albert-Kohle, ist eines der reichsten Materialien zur Gewinnung von Oelen, welches je entdeckt wurde. Man gewinnt schon aus dem ersten Destillat desselben Oele, welche in einem Betrage bis zu 70 Procent, nach der einfachsten Reinigung mit einem specifischen Gewichte von 0,820 zur Beleuchtung verwendet werden können.

Die Albert-Kohle enthält Stickstoff und liefert daher Ammoniak. Sie schmilzt in der Retorte und die flüchtigen Producte entweichen bei einer niedrigeren Hitze, als die der Kohlen, welcher Umstand einigermaassen den grösseren Oelertrag und die Reinheit der Oele erklären kann.

Naphtalin tritt sehr selten hierbei auf und obgleich Paraffin unter den Producten der Albert-Kohle vorkommt, so finden sich das begleitende Kreosot und andere Verbindungen dieser Gruppe doch nur in kleinen Quantitäten, während die zur Beleuchtung dienenden Oele reichlich auftreten. Die Oele selbst gehören zu einer besonderen Gruppe, insofern sie weniger Kohlenstoff, als gewöhnliche Kohlenöle enthalten. Sie brennen frei und geben ein klares weisses Licht. Der Asphalt oder das Bitumen des todten Meeres liefert viel Oel, begleitet von den oben erwähnten Substanzen. Es tritt dabei auch ein eigenthümliches flüchtiges Oel auf, welches selbst nach der sorgfältigsten Reinigung den Producten einen unangenehmen Geruch verleiht. Aus diesem Grunde konnte es ganz passend Odorin genannt werden, obgleich es nicht mit dem Odorin Unverdorben's zu verwechseln ist.

Das Bitumen des See's von Trinidad enthält Schwefel, Schwefelwasserstoffgas entwickelt sich daher an der Stelle, wo das halb flüssige Mineral aus der Erde heraufgebracht wird. Durch Destillation giebt es auch eine ganze Reihe Kohlenwasserstofföle, wovon einige Naphta genannt und in ihrer Zusammen-

setzung als C_6H_5 betrachtet werden, während andere wiederum als $C_{20}H_{16}$. Es ist einleuchtend, dass das Bitumen und die daraus gewonnenen Destillate wesentlich in ihrer Zusammensetzung verschieden sind; will man daher den Werth, welchen ein solches Material zur Oelgewinnung hat, genau feststellen, so kann dies nur durch eine experimentelle Destillation geschehen.

Das Bitumen von Trinidad liefert 70 Gallonen rohes Oel per Tonne von 2240 Pfund. Die Unreinigkeiten in den ersten Destillaten desselben sind zahlreich. Unter den flüchtigen Bestandtheilen kommt auch Holzgeist und andere Producte, welche bei der Destillation von Holz auftreten, vor und legen somit Zeugniß des vegetabilischen Ursprunges dieses Bitumen's ab. Alle Oele, die aus dieser Substanz abdestillirt werden, haben einen unangenehmen Geruch, welcher von einem eigenthümlichen flüchtigen Oel herrührt, welches von Säuren und Alkalien nicht angegriffen wird.

Das Bitumen von Cuba giebt 100 bis 140 Gallonen per Tonne rohes Oel. Dieses, wenn es gereinigt ist, eignet sich vortrefflich zur Beleuchtung. Eine brittische Gesellschaft hat kürzlich das Bitumen (Chopapote der Spanier) nach England zur Bereitung von Lampen- und Schmierölen verschifft, aber der Geruch ist ihm gefolgt und bildet ein grosses Hinderniß bei der Verwendung der Oele. Wenige von den Bitumen Central- und Süd-Amerika's sind hinsichtlich ihrer Zusammensetzung oder ihres Werthes auf Kohlenwasserstofföle geprüft worden. Diejenigen der Vereinigten Staaten und Canada's beginnen die Aufmerksamkeit der Oelproducenten hinsichtlich ihres Werthes im Vergleich mit Cannelkohlen und Petroleum auf sich zu ziehen.

Das Bitumen von West-Canada enthält verwesene Vegetabilien und ist ohne Zweifel Petroleum, welches lange der Luft ausgesetzt gewesen; 2000 (engl.) Pfund davon lieferten 109 Gallonen rohe Oele. Aus diesem rohen Product wurden 64 Gallonen Lampenöl abdestillirt und 18 Gallonen schwere Oele, welche sich zum Maschinenschmieren eigneten. Es ist sehr wesentlich von den Bitumen der westindischen Inseln verschieden.

Die Oele erfordern eine sorgfältige Reinigung. Die grosse

Verschiedenheit in der Beschaffenheit dieser Substanzen öffnet der chemischen Forschung ein weites Feld.

Bituminöser Sand und Thon wird in verschiedenen Gegenden von Central- und Süd-Amerika gefunden. Werden diese Substanzen der trockenen Destillation unterworfen, so liefern sie variirende Mengen von Gasen und Oelen, welche die gewöhnlichen Eigenschaften der Bitumenöle besitzen. Zu jenen Substanzen kann der Praeriegasstein von Illinois gerechnet werden, von welchem die öffentlichen Blätter zur Genüge genaue Berichte gebracht haben. Es ist dies ein grauer Kalkstein mit Poren und Zellen durchdrungen, welche theilweise mit Bitumen gefüllt sind. Durch Destillation liefert das Gestein daher Kohlenwasserstofföle, Sumpfgas und Elaylgas. Eine Probe von dem Mineral, der Destillation unterworfen, gab 18 Gallonen roher Oele per Tonne.

Alle diese Oele haben die Eigenthümlichkeit, dass, wenn sie gereinigt werden und ein specifisches Gewicht von weniger als 0,850 besitzen, ausserordentlich fluoresciren. Wenn sie durch den Reinigungsprozess vollständig von den begleitenden Säuren befreit sind, erscheinen sie bei durchfallendem Lichte gelb, hingegen bei reflectirtem Lichte blau. Die schönen Farben des Regenbogens werden zuweilen durch häufige Destillation und die Anwendung von Schwefelsäure und kaustischen Alkalien hervorgerufen. Es ist eine besondere Eigenschaft der Kohlenöle, die Farbe zu verändern, wenn sie der Luft und dem Licht ausgesetzt sind. Oele, die völlig farblos aus der Kühltasche der Blase kommen, werden gelb, dann roth und in wenigen Tagen dunkelbraun. Zuweilen beginnt diese Veränderung der Farbe auf der Oberfläche des Oels und geht hinunter, bis die ganze Menge der Flüssigkeit gefärbt ist. Diese Erscheinung rührt von der Oxydation gewisser in den Oelen enthaltener Substanzen durch die atmosphärische Luft her. Auch treten derartige Farbenveränderungen dann ein, wenn das Oel nicht vollständig neutralisirt worden und eine Säure oder ein Alkali in demselben noch vorwaltet. Die reinsten Oele, wenn sie den direkten Lichtstrahlen ausgesetzt sind, werden in der Farbe wechseln. Sie besitzen noch nicht recht verstandene photographische Eigenschaften.

Petroleum oder Mineralnaphta bildet sich in der Erde und kommt in der alten und neuen Welt an zahlreichen Stellen vor. Das Steinöl von Baku in der Nähe des kaspischen Meeres ist beinahe farblos. Hess bestimmte das specifische Gewicht desselben mit 0,835 und 140° C. Siedepunkt. Durch wiederholte Destillation liess sich daraus kein Oel von constantem Siedepunkt erhalten. Das dabei resultirende Destillat war dünnflüssig, roch nach dem Schütteln mit Schwefelsäure angenehm gewürzhaft, fing bei 80° an zu kochen, siedete aber erst völlig bei 130° C. In Baku über Wasser destillirtes Steinöl zeigte den Geruch nach Terpentinöl, hatte 0,8 specifisches Gewicht und 110° C. Siedepunkt. Die Quellen des Burmangebietes zu Yananghoung an dem Irawady werfen eine braune Naphta aus. An diesem Orte geben 520 Quellen jährlich über 120,000 Gallonen Petroleum, und es ist bis jetzt noch keine Abnahme bemerkt worden. Das Barbados-Petroleum, als Barbadostheer bekannt, dessen Quellen Gessner im Jahre 1818 besuchte, sendet noch immer seine öligen Producte an die Oberfläche und die Quellen anderer westindischer Inseln und die Süd-Amerika's sind in ununterbrochener Thätigkeit. Alle diese theerartigen Substanzen liefern durch Destillation Oele von verschiedenem, bald grösserem, bald geringerem Werthe.

Die Petroleums des grossen Alleghany-Kohlenfeldes haben nicht den ranzigen, durchdringenden Geruch der südlichen Naphtas, wohl aber einen widerlichen Geruch, der nicht weniger unangenehm ist. Im Allgemeinen sind sie von dunkelbrauner Farbe und erscheinen durchsichtig, wenn man sie gegen das Licht hält. Sie wechseln in ihrer Beschaffenheit und besonders in ihrem specifischen Gewicht, welches sich von 0,814 bis 0,930 erstreckt*). Die Methoden ihrer Reinigung müssen demnach auch sehr modificirt werden. Indessen, wenn auch die schwereren Arten viel schwere Kohlenwasserstoffe, die sich zur Beleuchtung nicht eig-

*) Eine Probe Petroleum, von Dr. Dale aus der Grafschaft Alleghany in Pennsylvanien erhalten und aus einer Quelle geschöpft, die im Besitze von Lewis Peterson, Esq. ist, hatte ein specifisches Gewicht von 0,814 und lieferte 90 Procent reines Lampenöl.

nen, geben, so liefert doch die grosse Menge der leichten Oele Producte, welche sich ganz vorzüglich zu diesem Zwecke eignen.

Werden manche der Petroleumarten der Luft ausgesetzt, so erstarren sie schnell zu einem zähen Bitumen, andere dagegen bleiben flüssiger und überziehen sich nur mit einer Haut. Ihre Oele unterscheiden sich von denen, welche durch Destillation der Kohlen gewonnen werden, sehr wesentlich. Sie erfordern zunächst eine grössere Hitze bei der Destillation und ungeachtet dessen sind die Dämpfe ausserordentlich entzündlich. Die Petroleumöle beginnen gewöhnlich bei $70-72^{\circ}$ C. zu sieden, oft aber auch bei einer noch niedrigeren Temperatur. Zunächst destilliren die leichteren Oele ab, hierauf bei zunehmender Hitze die schwereren.

Bei 290° C. geht Paraffin über, wenn dasselbe überhaupt vorhanden ist. Es ist ausserordentlich schwierig, irgend ein Oel von einem bestimmten specifischen Gewicht zu erhalten, wenn die zu destillirende Substanz ein Gemenge verschiedener Körper ist. Das an der Blase angebrachte Thermometer zeigt immer nur den Siede- oder Destillirpunkt der Masse zur Zeit der Beobachtung an und nichts weiter. Jedes von den Oelen, welches die zusammengesetzte Mischung bildet, hat eine verschiedene Anzahl von Aequivalenten Kohlen- und Wasserstoff, womit die verschiedenen Siedepunkte ohne Zweifel in Zusammenhang stehen; das genaue Verhältniss aber, in welchem der Siedepunkt sich nach den Proportionen von Kohlen- und Wasserstoff der verschiedenen Oele erhöht, ist bis jetzt noch nicht genau festgestellt worden.

Laurent hat den Zusammenhang, welcher zwischen dem Siedepunkt und der chemischen Zusammensetzung einiger der Oele, die durch Destillation bituminösen Schiefers erhalten werden, ermittelt.

Darnach ergiebt sich:

Siedepunkt.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
144 $^{\circ}$	86	14 3
171 $^{\circ}$	85	14 1
216 $^{\circ}$	86.2	13.6
304 $^{\circ}$	85.10	14.5

St. Evrre hat folgende Resultate erhalten:

Siedepunkt.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
520° und 536°	36	34
485° „ 500°	28	26
414° „ 428°	24	22
268° „ 275°	18	16

Höher gewonnen werden, sehr wesentlich. Sie erfordern zu nächst eine größere Hitze, bei der Destillation und ungeachtet dessen sind die Hülfen ausserordentlich entzündlich. Die Petroleumöle beginnen gewöhnlich bei 70–72° C. zu siedern, oft aber auch bei einer noch niedrigeren Temperatur. Nur bei den leichteren Oelen ab, hierauf bei zunehmender Hitze

die Schwere, und bei 300° C. geht Paraffin über, wenn dasselbe überhaupt vorhanden ist. Es ist ausserordentlich schwierig, irgend ein Oel von einem bestimmten specifischen Gewicht zu erhalten, wenn die zu destillierende Substanz ein Gemenge verschiedener Körper ist. Das an der Hand angebrachte Thermometer zeigt immer nur den Siede- oder Destillirpunkt der Masse zur Zeit der Beobachtung an und nichts weiter. Jedes von den Oelen, welches die zusammengeetzte Mischung bildet, hat eine verschiedene Anzahl von Äquivalenten Kohlen- und Wasserstoff, womit die verschiedenen Siedepunkte ohne Zweifel in Zusammenhang stehen; das genaue Verhältnis aber, in welchem der Siedepunkt sich nach den Proportionen von Kohlen- und Wasserstoff der verschiedenen Oele erhöht, ist bis jetzt noch nicht genau festgestellt worden.

Es ist aber bei den Zusammenhang, welcher zwischen dem Siedepunkt und der chemischen Zusammensetzung einiger der Oele, die durch Destillation bituminösen Schiefer erhalten werden, ermittelt. Daraus ergibt sich:

Siedepunkt.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
144°	86	14.8
171°	85	14.1
216°	86.2	13.6
304°	85.10	14.5

Fünftes Kapitel.

Zusammensetzung animalischer und vegetabilischer Oele; — Sauerstoffgehalt derselben; — Kohlenwasserstofföle; — Homologe Verbindungen; — Typentheorie; — Homologe Reihen; Alkohole, Basen, Kohlenwasserstoffe; — Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften; — Homologe Eigenschaften der mineralischen Oele; — Kohlenstoff; — Kohlenoxydgas; — Kohlensäure; — Wasserstoff; — Kohlenwasserstoffe; — Grubengas; — Oelbildendes Gas, Elayl. — Homologe Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers; ebenso von verschiedenen anderen bituminösen Substanzen.

Bevor wir auf eine genauere Beschreibung der zu der Reinigung obenerwähnter Oele anzuwendenden Methoden eingehen können, dürfte es nothwendig erscheinen, Kenntniss ihrer elementaren Zusammensetzung und der daraus hervorgehenden Derivate zu nehmen. Der Sauerstoff bildet so lange einen Theil der Zusammensetzung aller animalischen und vegetabilischen Oele, als diese nicht der Destillation unterworfen worden, wobei sie gewöhnlich denselben abgeben, und dadurch ihre Eigenschaften verändern. Die Pflanzenöle sind oft nur Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff, also sogenannte Kohlenwasserstofföle. Die flüchtigen derselben, die sogenannten ätherischen Oele, enthalten indessen fast ohne Ausnahme Sauerstoff.

Die aus den bituminösen Substanzen erhaltenen, schon vorher beschriebenen Oele bestehen nur aus Kohlen- und Wasserstoff ohne Sauerstoff und gehören daher ebenfalls zu den Kohlenwasserstoffölen. Je grösser die Quantität des Kohlenstoffes im Verhältniss zu der des Wasserstoffes ist, desto grösser wird das specifische Gewicht, desto höher der Siedepunkt, die Dampfdichte und das Russen bei der Verbrennung sein.

In dem Maasse, als der Kohlenstoffgehalt der Oele zunimmt,

steigt auch in den meisten Fällen ihr Werth in Bezug auf die Anwendung zu Beleuchtungs- und Schmiermaterialien, da im ersteren Falle ihre Leuchtfähigkeit eine grössere sein wird, vorausgesetzt, dass ein passendes Wasserstoffverhältniss vorhanden und im letzteren Falle die Consistenz der Schmieröle durch den grösseren Kohlenstoffgehalt nur gewinnt.

Homologe Verbindungen.

Es giebt eine Anzahl organischer Verbindungen, bei welchen der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff in genauen und bestimmten Mengen oder Aequivalentzahlen zu- oder abnimmt. Betrachten wir beispielsweise die Reihe der sogenannten Fettsäuren mit der allgemeinen Formel $C_2 H_2 O_4$ wie folgt:

- 1) Ameisensäure . . . = $C_2 H_2 O_4$
- 2) Essigsäure . . . = $C_4 H_4 O_4$
- 3) Propionsäure . . . = $C_6 H_6 O_4$
- 4) Buttersäure . . . = $C_8 H_8 O_4$
- 5) Valeriansäure . . . = $C_{10} H_{10} O_2$
- 6) Capronsäure . . . = $C_{12} H_{12} O_4$
- 7) Oenanthylsäure . . . = $C_{14} H_{14} O_4$
- 8) Caprylsäure . . . = $C_{16} H_{16} O_4$
- 9) Pelargonsäure . . . = $C_{18} H_{18} O_4$
- 10) Caprinsäure . . . = $C_{20} H_{20} O_4$
- 11) Ricinostearinsäure . . . = $C_{22} H_{22} O_4$
- 12) Laurostearinsäure . . . = $C_{24} H_{24} O_4$
- 13) Cocinsäure . . . = $C_{26} H_{26} O_4$
- 14) Myristinsäure . . . = $C_{28} H_{28} O_4$
- 15) Bensäure . . . = $C_{30} H_{30} O_4$
- 16) Aethalsäure . . . = $C_{32} H_{32} O_4$
- 17) Magarinsäure . . . = $C_{34} H_{34} O_4$

u. s. w., so sehen wir hier die Anzahl des Kohlenstoffes und Wasserstoffes stets um die Zahl 2 steigen, während der Sauerstoff beständig 4 bleibt.

Im Verlaufe gründlicher und geistreicher Forschungen stellte Laurent ein Gesetz der Substitution bei organischen Körpern auf, nach welchem in systematischer Weise ein Element durch

ein anderes ersetzt werden kann. Dieses System wurde von den bedeutendsten Chemikern der Gegenwart adoptirt, so dass bei dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft dasselbe als das herrschende gelten kann.

Eine Anzahl von Typen sind dabei angenommen worden, deren Elemente in der mannigfaltigsten Weise durch andere Elemente oder einfache und zusammengesetzte Radikale substituiert werden können, ohne dass der ursprüngliche Typus verändert wird.

Körper von gleichem Ursprunge, analoger Bildungsweise und Eigenschaften gehören in den meisten Fällen demselben Typus an und bilden bei ihrer Zusammenstellung eine Reihe, wie sie die der Fettsäure gezeigt hat. Kann man nun bei einer einem bestimmten Typus angehörigen Verbindung ein Element durch ein anderes ersetzen, z. B. ein Aequivalent Wasserstoff durch Chlor, so ist mit Bestimmtheit anzunehmen, dass auch alle zu demselben Typus gehörigen analogen Substanzen eine solche Veränderung eingehen werden, wodurch wiederum neue Reihen entstehen, deren einzelne Glieder in einem bestimmten regelmässigen Verhältnisse zu einander stehen. Da die Substitutionen in der mannigfaltigsten Weise vor sich gehen können, so ist auch die Zahl derartiger Reihen eine sehr grosse. Solche Reihen also, deren einzelne Glieder oder Verbindungen in ihrem chemischen Verhalten einen hohen Grad von Analogie zeigen und um gleichviel Kohlenstoff- und Wasserstoffatome verschiedene Formeln besitzen, nennt man homologe. Je geringer bei solchen Substanzen die Differenz des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes ist, desto geringer sind auch die Unterschiede in ihren Eigenschaften; je grösser die Differenz der Formeln oder der Abstand, welcher zwei Glieder homologer Substanzen in derselben Reihe von einander trennt, eine um so grössere Verschiedenheit zeigt sich auch in den Eigenschaften, so dass zwei weit auseinander stehende Glieder derselben Reihe für sich betrachtet, sehr verschiedene Eigenschaften haben können, während die dazwischen liegenden Glieder einen allmäligen Uebergang zwischen den so verschiedenartigen Eigenschaften und einen deutlichen Zusammenhang in den Eigenschaften aller Glieder

nachweisen lassen. Als fernere Beispiele mögen nachfolgende Homologe dienen:

Homologe Reihe der Alkohole:

Methylalkohol (Holzgeist)	. . .	$C_2 H_4 O_2$
Aethylalkohol (Weingeist)	. . .	$C_4 H_8 O_2$
Propylalkohol		$C_6 H_{10} O_2$
Butylalkohol		$C_8 H_{16} O_2$
Amylalkohol (Fuselöl)		$C_{10} H_{22} O_2$
Aethyl		$C_{32} H_{66} O_2$

Der Aethylalkohol und der Methylalkohol unterscheiden sich also um $C_2 H_2$, der Amylalkohol und der Methylalkohol um $4 C_2 H_2$. In Bezug auf die Eigenschaften ergibt sich aber, dass, während Holzgeist und Weingeist die grösste Aehnlichkeit zeigen, zwischen Holzgeist und Fuselöl schon ein bemerkenswerther Unterschied stattfindet, obwohl nur 3 Glieder zwischen ihnen liegen.

Homologe Reihe der Basen:

(im Steinkohlentheer enthalten)

Anilin	$C_{12} H_7 N$
Toluidin	$C_{14} H_9 N$
Xylidin	$C_{16} H_{11} N$
Cumidin	$C_{18} H_{13} N$
Cymidin	$C_{20} H_{15} N$

Homologe Reihe der Kohlenwasserstoffe:

Aethylen	$C_4 H_4$
Propylen	$C_6 H_6$
Butylen	$C_8 H_8$
Amylen	$C_{10} H_{10}$
Oleen	$C_{12} H_{12}$

Characteristisch für die in Rede stehenden organischen Verbindungen ist ferner der Umstand, dass zwischen der Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften derselben ebenfalls ein inniger Zusammenhang stattfindet. Bei analogen Körpern, deren Formeln eine Reihe gleichmässig verschiedener Glieder

bilden, fand man vielfach, dass auch gewisse physikalische Eigenschaften derselben Glieder regelmässige Reihen sind, wie folgendes Beispiel zeigt:

Siedepunkt. Specif. Gewicht Dampfdichte. bei 0°C.				
Aethyl Butyl	$C_{12}H_{14}$	62°C	0,701	2,97.
Aethyl-Amyl	$C_{14}H_{16}$	85°	0,707	3,46.
Butyl	$C_{16}H_{18}$	108°	0,706	3,94.
Bulyl-Amyl	$C_{18}H_{20}$	132°	0,725	4,42.
Amyl	$C_{20}H_{22}$	158°	0,741	4,91.

Welche engen Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen stattfinden, ergibt die Vergleichung obiger Tabelle.

Aethyl-Butyl differirt von Aethyl-Amyl um C_2H_2 , ihre Siedepunkte um 23°; Aethyl-Amyl differirt von Butyl um C_2H_2 , ihre Siedepunkte wiederum um 23° und so ist auch die Differenz der Formeln der beiden folgenden Körper C_2H_2 , während die Siedepunkts - Differenz 24, resp. 26 beträgt. Das progressive Wachsen des Kohlenwasserstoffgehalts bedingt in constant regelmässiger Weise eine Siedepunktserhöhung u. s. w. Die Erkenntniss dieser Thatsachen ist insofern von sehr grosser Wichtigkeit, weil man umgekehrt mit Sicherheit annehmen kann, dass wenn bei irgend einer Anzahl organischer Substanzen, namentlich wenn sie denselben Ursprung haben, analoge Eigenschaften auftreten, ihre Verbindungen homolog sind. Durch die aus ihnen gebildete Reihe ist alsdann sofort ersichtlich, welche Glieder noch fehlen und die wissenschaftliche Forschung ist auf den richtigen Weg zur Auffindung dieser fehlenden Substanzen hingewiesen.

Die mineralischen Oele, welche durch Destillation verschiedener bituminöser Substanzen gewonnen werden, bestehen in vielen Fällen nicht aus einem gesonderten Oele für sich, sondern aus dem Gemisch einer ganzen Reihe einander mehr oder weniger verschiedener Oele. Haben diese denselben Ursprung, so bilden sie Reihen, deren einzelne Glieder verschiedene Aequivalentzahlen von Kohlen- und Wasserstoff enthalten und progressiv von dem festen Körper zu der Flüssigkeit, von der schweren Flüssigkeit

zu der leichten, dem flüchtigen Oel und endlich bis zu dem permanenten Gase übergehen. Werden die einzelnen Glieder dieser Reihen mit anderen Elementen in Verbindung gebracht, so entstehen wiederum neue, unter sich homologe Reihen.

Alle einer und derselben Reihe angehörigen Oele stimmen denn auch in ihren Eigenschaften überein und geben, da sie mit leuchtender Flamme überhaupt brennen, auch ziemlich dieselbe Intensität des Lichtes.

Da die hier behandelten Oele aus Kohlen- und Wasserstoff bestehen, so dürften diese beiden Elemente wohl näher ins Auge zu fassen sein.

Kohlenstoff.

Kohlenstoff kommt in grosser Menge im Thier-, Pflanzen- und Mineralreich vor. In seinem reinen und krystallisirten Zustande bildet er den Diamant. Er ist die Substanz, aus welcher der Graphit besteht und ist häufig mehr als 90 Procent in der Anthracitkohle enthalten. Ein wesentlicher Faktor bei der Organisation von Thieren hat er auch grossen Antheil an der Bildung der Mineralien, besonders bei den Varietäten der Kohle, des Bitumens, Petroleums etc., sowie aller Substanzen vegetabilischen Ursprungs.

Die Anwesenheit des Kohlenstoffes in organischen Körpern lässt sich nachweisen, wenn man dieselben in geschlossenen Gefässen erhitzt, dabei werden flüchtige Substanzen, aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehend, ausgetrieben; der Rückstand ist Kohlenstoff, in Form von Koks mit Asche gemischt. Der Kohlenstoff ist ohne Geschmack oder Geruch, unlöslich und als Element unzersetzbar.

Verbunden mit Sauerstoff bildet der Kohlenstoff zwei gasartige Verbindungen, die Kohlensäure und das Kohlenoxyd. Kohlenoxyd kann als ein Radikal betrachtet werden. Es vereinigt sich mit Chlor, Sauerstoff und den Metallen. Es ist ein durchsichtiges farbloses Gas ohne Geschmack oder Geruch, und wenn es eingeathmet wird, dem animalischen Leben schädlich.

Es brennt mit einer blauen Flamme, welche auf der Oberfläche von Kohlen in den Feuerungen sichtbar ist.

Kohlensäure wird durch den Athmungsprocess der Thiere, sowie durch unzählige andere Quellen in die Atmosphäre geführt. Sie ist wie das Kohlenoxydgas ein Product der Verbrennung und wird auf künstlichem Wege durch die Einwirkung von Säuren auf kohlensaure Salze erzeugt. Sie ist ein farbloses Gas und so viel schwerer als Luft, dass sie in offenen Gefässen ohne Verflüchtigung einige Zeit aufbewahrt werden kann. Die moussirende Eigenschaft des Weines, Bieres, sowie der natürlichen und künstlichen Mineralwasser rühren von der Gegenwart dieser Säure her. Sie bildet zum Theil die Nahrung der Pflanzen, welche den Kohlenstoff der Kohlensäure zum Bau ihres Organismus verwenden.

W a s s e r s t o f f

bildet den neunten Theil des Gewichtes vom Wasser und kommt in vegetabilischen und animalischen Substanzen vor. Er hat weder Geschmack, Farbe, noch Geruch und ist die leichteste Substanz, die man in der Natur kennt. Er ist beinahe 16mal leichter als Sauerstoff und $14\frac{1}{2}$ mal leichter als Luft, weshalb er zur Füllung von Luftballons anwendbar ist. Ein Druck von tausend Atmosphären, um ihn zu verdichten, hat keine merkliche Einwirkung auf denselben ausgeübt. Der Schall bewegt sich 6mal schneller im Wasserstoff, als in gewöhnlicher Luft; das Wasserstoffgas bricht das Licht mit grösserer Stärke, als irgend ein anderes Gas. Je grösser die in einem Körper enthaltene Quantität von Wasserstoff ist, desto geringer wird sein specifisches Gewicht sein, wie dies bei den Kohlenwasserstoffen namentlich ersichtlich ist. Er ist sehr leicht entzündlich und brennt mit fast farbloser Flamme unter Entwicklung grosser Hitze.

K o h l e n w a s s e r s t o f f.

Kohlenstoff und Wasserstoff vereinigen sich in einer grossen Anzahl von Verhältnissen und bringen demzufolge zahlreiche Verbindungen hervor, welche, da beide Elemente brennbar sind, ebenfalls diese Eigenschaft theilen. Diese Kohlenwasserstoffe

sind bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil fest, wie Paraffin, Naphtalin etc., zum Theil flüchtig, wie Benzol, Naphta etc. Einige von ihnen sind permanente Gase, nämlich das leichte Kohlenwasserstoff- und das ölbildende Gas, an welche sich wiederum ganze Reihen homologer Verbindungen anschliessen. Alle diese Verbindungen sind mittelbar Producte der Vegetation, und verdanken ihre Entstehung dem Processe der Verwesung oder der zersetzenden Destillation.

Grubengas, Sumpfgas ($C_2 H_4$)

(Methylwasserstoff)

bildet mit atmosphärischer Luft gemischt die explosiven schlagenden Wetter der Kohlengruben. Es dringt häufig durch Spalten, die mit Kohlenlagern oder Ansammlungen von Petroleum in Verbindung stehen, aus der Erde, erzeugt sich aber hauptsächlich im Schlamm von Sümpfen durch Fäulniss organischer Substanzen unter Wasser.

Oelbildendes Gas, Elayl ($C_4 H_4$)

tritt mit den obigen und andern Gasen vermischt, als Product der trocknen Destillation der Kohlen auf. Es ist durchsichtig und farblos, wie obiges Gas leicht entzündlich und brennt mit einer schönen weissen Flamme von grosser Intensität. Das ölbildende Gas bildet mit dem Grubengas, sowie vielen Homologen das Leuchtgas, dessen Werth hauptsächlich von der Quantität des darin enthaltenen ölbildenden Gases abhängt.

Das ölbildende Gas hat seinen Namen von der Eigenschaft, mit dem gleichen Volumen Chlor ein ätherartig aromatisches Oel zu bilden, das Elaylchlorid, auch Oel der holländischen Chemiker genannt. Die aus den Theeren verschiedener bituminösen Substanzen gewonnenen homologen Verbindungen sind folgende:

Homologe Reihe von Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers.

Das Multiplum ist C_2H_2 .

		Siedepunkt.	Spec. Gewicht.
$C_{12}H_6$.	Benzol . .	$85^{\circ} C.$	0,850
$C_{14}H_8$.	Toluol . .	$109^{\circ} C.$	0,870
$C_{16}H_{10}$.	Xylol . .	$126^{\circ} C.$	
$C_{18}H_{12}$.	Cumol . .	$148^{\circ} C.$	
$C_{20}H_{14}$.	*) Cymol . .	$175^{\circ} C.$	

Man wird hier bemerken, dass der Siedepunkt gleichmässig im Verhältniss jedes hinzukommenden Aequivalentes von Kohlenstoff steigt. Durch die Substitution von Chlor, Brom, Untersalpetersäure etc. bildet jeder der obigen Kohlenwasserstoffe die Basis von andern genau festgestellten homologen Reihen.

Homologe Reihen der Kohlenwasserstoffe aus dem Bitumen von Trinidad. (Bei einer niedrigen Hitze destillirt.)

No.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Spec. Gewicht.	Siedepunkt.
1.	4	3	(nur theilweise condensirt.)	
2.	5	4	0,715	
3.	6	5	0,775	
4.	7	6		
5.	8	7		
6.	9	8		
7.	10	9		
8.	11	10		
9.	12	11	umfassen die Kohlenwasserstofföle, welche sich zur Beleuchtung eignen. Specifisches Gewicht des Gemisches dieser Oele 0,819.	
10.	13	12		
11.	14	13		
12.	15	14		
13.	16	15		
14.	17	16		
15.	18	17		
16.	19	18		
17.	20	19		
18.	21	10		
19.	22	21	Paraffin.	

*) Gewöhnlich als $C_{20}H_{16}$ dargestellt.

Das Bitumen von Cuba, der vorher beschriebene bituminöse Schiefer von Albert-County, das Petroleum von Virginien u. s. w. liefern dieselben Reihen von Kohlenwasserstoffen.

Die homologe Reihe der Breckenridge-Kohle, welche bei einer durchschnittlichen Temperatur von 400° C. destillirt worden, ist wie folgt:

No.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	
1.	4	2	Dieser Kohlenwasserstoff ist hypothetisch.
2.	6	4	
3.	8	6	die Kohlenwasserstofföle umfassend, welche sich zur Beleuchtung eignen. Specif. Gewicht: 0,819.
4.	10	8	
5.	12	10	
6.	14	12	
7.	16	14	
8.	18	16	
9.	20	18	Paraffin.
10.	22	20	

Eine Kohle von Kanawha in Virginien, bei einer Temperatur von 480° C. destillirt, gab folgenden Theil einer homologen Reihe:

No.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
1.	8	4
2.	12	8
3.	16	12
4.	18	16

Cautchuck, bei mässiger Temperatur destillirt, gab folgendes Resultat:

No.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Spec. Gewicht.
1.	8	7	678
2.	9	8	
3.	10	9	
4.	11	10	
5.	13	11	
6.	14	12	

Die angeführten Reihen von Kohlenwasserstoffen sind genügend, um das Vorhandensein eines Systems zu beweisen, welches nicht ohne mühsame Arbeit und Forschung zum Abschluss geführt

werden kann. Für den Oelproducenten ist die Kenntniss dieser That-
sachen von der grössten Wichtigkeit, da sie ihm lehrt, dass er
es mit einer grossen Anzahl von Verbindungen zu thun hat.
Eine Zunahme in dem Grade der Hitze, die er bei seinen Opera-
tionen anwendet, wird auch die Eigenschaft seiner Producte ver-
ändern und ihn andere als die gewünschten Resultate erreichen
lassen.

Der Fabrikant darf es daher nicht versäumen, die verschie-
denen Verhältnisse, unter welchen er die Oele destillirt, auf das Ge-
naueste zu beachten und selbst, wenn er nur dadurch eine ober-
flächliche Kenntniss von den Umständen, welche die Güte der
Fabrikate beeinflussen, erlangt, wird er doch eine Geschicklichkeit
und Erfahrung sich aneignen, welche ihm die gewünschten Resul-
tate zu erlangen in Stand setzt.

Sechstes Kapitel.

Reinigung der rohen Kohlenwasserstofföle. — Wirkung der Säuren, Alkalien. — Wirkung der Schwefelsäure. — Wirkung der Salpetersäure. — Methoden zur Reinigung der Kohlenwasserstofföle. — Mansfield's Verfahren. — Young's Verfahren. — Wagenmann's Verfahren. — Verfahren von Vohl. — Verfahren von Brooman. — Verfahren von Bodmer. — Verfahren von Barry, ebenso von Brancrost. — Verfahren von Warren de la Rue zur Reinigung des Petroleums. — Schlussbemerkungen. Zusammenstellung der Resultate.

Als die Industrie, Oöle durch Destillation der Kohlen etc. zu gewinnen, in ihren ersten Anfängen sich befand, wurden wenig Versuche gemacht, dieselben von ihrem unangenehmen Geruche zu befreien oder sie zu entfärben. Die einzige schon frühzeitig angewendete Methode war die fractionirte Destillation, welche jedoch hierbei völlig ohne Wirkung, also zwecklos ist. Obgleich das vom Graf Dundonald im Jahre 1781 gewonnene Oel schon in Lampen verbrannt wurde, so scheint dennoch zu jener Zeit keine Methode der Reinigung in Anwendung gebracht worden oder gekannt gewesen zu sein. Die älteste Methode der Reinigung des Petroleums geschah einfach durch Destillation mit Wasser, eine Methode, welche immerhin noch zweckmässiger ist, vorausgesetzt, dass der Siedepunkt der Oele ein nicht zu hoher ist, als manche von den heutigen Tages angewendeten Verfahrensarten, durch welche die Eigenschaften der Oele wesentlich verändert und ihre Leuchtfähigkeit verringert wird.

Die grosse Zahl der verunreinigenden Substanzen, die in den durch Destillation aus Kohlen gewonnenen Oelen enthalten ist, sei es nun aus Kohlentbeer, oder aus rohem Theeröl, macht ihre Reinigung einigermaßen schwierig, kostspielig und unsicher. Die in ihren Eigenschaften und Zusammensetzung variirenden

Kohlen und andere bituminöse Substanzen, welche bei der in Rede stehenden Fabrikation Anwendung finden, die Schwankungen der Hitze während der Destillation und die oft veränderte Beschaffenheit der Reagentien werden stets die sorgfältigere Erwägung und Beobachtung des Chemikers zu ihrer Ueberwindung erfordern. Es ist hinsichtlich der Reinigung jener Oele viel geleistet worden, indessen muss noch viel geschehen, ehe die Methoden zur Vollkommenheit gelangen sollen, denn noch immer sind die Mineralöle nicht frei von jedem unangenehmen Geruch und jeder Spur des färbenden Körpers. In geringem Grade werden dieselben übrigens immer riechen, weil es flüchtige Oele sind. Die grosse Verschiedenheit, welche man in der Beschaffenheit verkäuflicher Oele findet, rührt weniger von der abweichenden Behandlungsweise derselben her, sondern hat vielmehr ihren Grund in den verschiedenen Eigenschaften der Rohmaterialien, aus denen sie gewonnen werden.

Wirkung der Säuren und Alkalien etc.

Säuren, Alkalien, Mangansuperoxyd, übermangansaures Kali, doppelt chromsaures Kali sind diejenigen Substanzen, welche hauptsächlich zur Reinigung der Mineralöle benutzt werden; letztere wegen ihrer oxydirenden Eigenschaften. Durch Aufnahme von Sauerstoff bilden die, die Oele verunreinigenden Substanzen harz- oder theerartige Körper, welche sich von den Oelen trennen und gewöhnlich auf dem Boden des Gefässes, worin sie enthalten, sich absetzen.

Es bilden sich somit Körper mit neuen Eigenschaften, welche sich aus ihren bisherigen Lösungsmitteln ausscheiden. Indessen nicht immer und bei allen chemischen Agentien tritt dieser Fall ein, da oft die Oele nur durch die Destillation entfernt werden können.

Wirkung der Schwefelsäure.

Im Allgemeinen, wenn concentrirte Schwefelsäure bei organischen Verbindungen angewendet wird (und dies sind die hier in Rede stehenden Oele) zersetzt oder verkohlt sie dieselben. Mit Anwendung höherer Temperatur sind ihre Wirkungen ener-

gischer. Ihre Wirkungen auf Naphthalin und andere Verbindungen von Kohlen- und Wasserstoff sind schon vorher angeführt worden. Paraffin wird nicht bemerkbar angegriffen, selbst wenn es mit Schwefelsäure erhitzt wird, aus welchem Grunde letztere zur Reinigung jener Substanz angewendet wird. *) Ueberhaupt ist die Anwendung von Schwefelsäure zur Reinigung der Oele jetzt fast zur allgemeinen Regel geworden. Es wird durch dieselbe ein Theil der Unreinigkeiten in theerartige oder in Wasser auflösliche Substanzen verwandelt. Die Schwefelsäure zersetzt immer einen Theil der brauchbaren Oele selbst im Verhältniss zu ihrer Stärke und der zur Anwendung gekommenen Quantität. Sie besitzt eine mächtige reinigende Kraft. Durch die Säure wird der unangenehme Geruch der Oele zwar nicht vollständig entfernt, aber doch durch einen bei Weitem weniger unangenehmen ersetzt. Inwieweit die Eigenschaften der Oele durch die Schwefelsäure verändert werden, ist mit Genauigkeit noch nicht ermittelt worden, aber in Fällen, wo sie in grossen Quantitäten zur Anwendung kommt, kann kein Zweifel obwalten, dass sogenannte Sulpho-Oele gebildet werden, welche bei nachträglicher Behandlung mit Alkalien unverändert bleiben. Unzweifelhaft haben diese Sulpho-Oele andere, von den natürlichen durch Destillation gewonnenen Oelen, abweichende Eigenschaften und sind auch den letzteren an Leuchtfähigkeit untergeordnet.

Die energischen Wirkungen eben erwähnter Säure, Unreinigkeiten mit Leichtigkeit aus den Destillaten zu entfernen, sowie ihre Wohlfeilheit haben sie zur allgemeinen Anwendung gelangen lassen.

Wirkung der Salpetersäure.

Die Wirkungen der Salpetersäure auf organische Substanzen sind sehr mannigfaltig. Gewöhnlich bringt sie, wenn auch nicht immer, eine oder mehrere neue Säuren hervor. Aus Gummi wird Schleimsäure, aus Indigo Pikrinsäure, aus Stearinsäure Margarinsäure gebildet etc. Weitere Beispiele bietet die von Laurent

*) Nach neuesten Beobachtungen soll indessen selbst das Paraffin von concentrirter Schwefelsäure bemerkenswerth angegriffen werden.

beschriebene Wirkung der Salpetersäure auf Naphtalin. Wie schon a. a. O. erwähnt, kann der Wasserstoff des Benzols durch ein, zwei oder drei Aequivalente von Untersalpetersäure ersetzt werden.

Diese Thatsache ist in gleicher Weise auf Eupion und alle die leichteren Destillationsproducte der Kohlen, Petroleum etc. anwendbar. Alle diese Verbindungen haben einen aromatischen Geruch wie das Nitrobenzol oder künstliche Bittermandelöl. Andere leichte Kohlenwasserstoffe geben ähnliche Resultate und eine grosse Anzahl von Oelen, welche der Parfümerie und Kochkunst vielleicht noch einmal nützlich werden dürften, können aus ihnen dargestellt werden.

Als Oxydationsmittel wirkt Salpetersäure kräftiger wie die Schwefelsäure; sie übt eine stärkere Wirkung auf die Oele selbst aus, indem sie dieselben in Nitro-Verbindungen verwandelt.

Uebermangansäures Kali, zweifach chromsaures Kali finden als Oxydationsmittel der in den Oelen enthaltenen Unreinigkeiten ebenfalls Anwendung, aber nur in beschränkterem Maasse, da die Wirkungen dieser Substanzen weniger energisch sind, als die der Schwefelsäure und Salpetersäure, auch steht der hohe Preis dieser Substanzen einer grösseren Anwendung entgegen.

Methoden, die zur Reinigung der Kohlenwasserstofföle Anwendung finden.

Die Ersten, welche über die Production von Oelen aus Kohlen und anderen analogen Substanzen geschrieben haben, theilten keine genügende Methode zur Reinigung jener Oele mit.

Selligue war vielleicht der Erste, welcher eine Methode zu diesem Zwecke aufstellte, wie sie in der umfangreichen Auseinandersetzung seines Patents beschrieben ist. Er begann damit, die Oele mit Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure gemischt umzurühren. Diese Operation wurde eine Zeitlang fortgesetzt, bis jeder Theil des Oels mit der Säure in innige Berührung gebracht worden und eine gewisse Veränderung der Farbe stattgefunden

hatte. Nach einiger Zeit Ruhe wurde das Oel, welches sich inzwischen von der Säure getrennt hatte, abgezogen und mit kautischer Natronlauge von 36 bis 38° B. gewaschen. Auf diese Weise wurde ein Theil der färbenden Materien entfernt. Die fractionirte Destillation wurde ebenfalls angewendet, welche in Verbindung mit der eben angeführten chemischen Behandlung wohl geeignet war, Oele von guter Qualität zu liefern. Die Abhandlung Selligues ist mit grosser Sorgfalt geschrieben, aber seine Operationen waren complicirt und kostspielig. Die abwechselnde Anwendung von Säuren und Alkalien bildet übrigens noch heute den Grundzug bei der Reinigung der Oele.

Mansfield's Verfahren.

Im Jahre 1847 erhielt C. B. Mansfield aus Cambridge in England ein Patent für die Reinigung spirituöser Substanzen und Oele, welche aus Kohlentbeer etc. gewonnen worden. Von den Producten desselben beschreibt er fünf, nämlich Alliol, Benzol, Toluol, Camphol, Mortuol und Nitrobenzol; für jeden dieser Körper modificirte er die Behandlung. Bei Alliol und Benzol wendete er verdünnte Schwefel- oder Chlorwasserstoff-Säure an, rührte die Mischung um, liess sie alsdann klären, und zog die Säure mit den Unreinigkeiten ab. Die Oele wurden alsdann mit Wasser geschüttelt, welches ebenfalls später entfernt wurde und Erstere hierauf in ein Gefäss mit frisch gebranntem Kalk gebracht, zuletzt aber durch Destillation rectificirt. Das Toluol etc. wurde auf ähnliche Weise gereinigt, nur mit dem Unterschied, dass stärkere und grössere Quantitäten von Säuren angewendet wurden und die Destillation öfter geschah. Der Inhalt dieses Patents ist ebenfalls von grosser Länge und behandelt ausserdem Gegenstände, welche der Reinigung der Oele aus bituminösen Substanzen fern liegen.

Young's Verfahren.

Der Fortschritt bei diesem Verfahren besteht darin, bituminöse Kohlen auf solche Weise zu behandeln, dass man daraus ein paraffinhaltiges Oel gewinnt, welches Paraffinöl genannt

wird und aus welchem Young Paraffin darstellte. Er wendet Parrotkohle, Cannelkohle und Gaskohle an. Diese werden bis zur ungefähren Grösse eines Hühnereies zerkleinert und in gewöhnlichen Retorten mit vorgelegten Kühlschlangen destillirt, wobei das Wasser auf einer Temperatur von etwa 10 bis 15° C. gehalten werden muss, was durch einen in den Kühlbottich fliessenden Strahl kalten Wassers bewirkt wird. Die Retorte wird bei niedriger Glühhitze gehalten; eine höhere Temperatur würde mehr Gas als Oel bilden. Die Retorte wird nach und nach erwärmt und als Product tritt das paraffinhaltige Oel auf.

Das rohe Oel wird in eine Cisterne gelassen und durch Dampf bis zu etwa 70° C. erwärmt, wodurch ein Theil der Unreinigkeiten sich trennt. Das Oel wird unter Zurücklassung der Letzteren in ein anderes Gefäss abgezogen und in einer eisernen Blase mit Kühlschlange destillirt, wobei das Wasser des Kühlapparates auf einer Temperatur von 10—14° C. gehalten wird.

Das so destillirte Oel wird dann eine Stunde lang mit 10 Procent concentrirter Schwefelsäure durchgerührt. Man lässt es nun zur Klärung 12 Stunden stehen, worauf es von der Säure und den verschiedenen Unreinigkeiten getrennt und in ein eisernes Gefäss abgezogen wird, wo es wieder mit 4 Procent einer Auflösung kaustischer Soda von 1,300 specifischem Gewicht durchgerührt wird. Nach Verlauf von 6 Stunden wird das geklärte Oel von dem Alkali abgezogen und mit Zusatz des halben Volumen Wasser destillirt, wobei zeitweise von Letzterem in die Blase eingelassen wird, um die abdestillirte Quantität wieder zu ersetzen. Das leichtere zur Beleuchtung verwendbare Oel wird sorgfältig entwässert und in einem bleiernen Gefässe mit 2 Proc. Vitriolöl durchgerührt. Es bleibt nun 24 Stunden stehen und wird hierauf in ein anderes Gefäss abgelassen, alsdann auf je 100 Gallonen 28 Pfund Kreide hinzugefügt, welche vorher mit Wasser zu einem Teig angerührt worden.

Das Oel und die Kreide werden innig gemischt, wodurch das Erstere von der Säure befreit wird. Nachdem es eine Woche ruhig stehen geblieben, ist es zur Maschinenschmiere geeignet

und kann zu dem Zwecke mit animalischen oder vegetabilischen Oelen gemischt werden. Um Paraffin zu gewinnen, wird das Paraffinöl bis zu einer Temperatur von 10° C. abgekühlt, wobei Paraffin krystallisirt und von dem Oel trennt oder durch Filtration und Pressung getrennt werden kann. Hierauf wird es mit einem gleichen Theile Vitriolöl durchgerührt und die Operation so lange wiederholt, bis die Säure durch das Paraffin sich nicht mehr färbt, das während der Operation geschmolzen bleibt.

Wenngleich bei dieser Methode vorzugsweise gute Schmier- oder Paraffinöle erhalten werden, so sind die Beleuchtungsöle doch von einer dunklen, röthlich braunen Farbe, unangenehmem Geruche und incrustiren beim Brennen den Docht der Lampe. Es ist gegen diese Methode einzuwenden, dass die Quantität der angewendeten Säure, wodurch ein Theil der Oele zersetzt wird, zu gross ist. Bei der Reinigung des Paraffins werden die Oele verkohlt oder verbrannt, und nur dieses selbst widersteht ihrer Wirkung.

Die fabrikmässige Gewinnung der mineralischen Oele in Deutschland geschieht aus der Braunkohle, bituminösem Schiefer, Torf- und Steinkohlentheer der Gasfabriken. Die Kohle wird gewöhnlich in kleine Stücke zerschlagen, und wenn sie Schwefel enthält, mit Kalkwasser übergossen. Dann wird dieselbe in einem zu diesem Zwecke erbauten Ofen fast vollständig getrocknet. Das so vorbereitete Material gelangt hierauf in Retorten verschiedener Construction zur Destillation.

Wagenmann's Verfahren.

Wagenmann hat folgendes patentirte Verfahren eingeschlagen:

Die Kohlen oder bituminösen Schiefer werden in wallnuss-grosse Stücke zerschlagen und wenn sie sehr schwefelhaltig sind, mit Kalkwasser besprengt. Hierauf werden sie in einem Ofen von besonderer Construction getrocknet. Derselbe besteht aus einem Raum von 200 Fuss Länge, 20 Fuss Breite und wird von 2 Fuss hohen Mauern in der Entfernung von je 4 Fuss durchschnitten. Diese Mauern sind gleichzeitig überwölbt. Auf diese

Gewölbe werden die Kohlen oder bituminösen Schiefer zum Trocknen ausgebreitet.

In den Raum unter den Bögen wird die noch glühende Rückstandsasche aus den Retorten gebracht und theilt ihre Wärme dem Gewölbe, sowie den Kohlen auf demselben mit.

Die Kohlen oder bituminösen Schiefer werden nach dem Trocknen in Retorten destillirt, welche sich dadurch von den Gasretorten unterscheiden, dass die Destillationsproducte an dem Ende, welches dem Rohr entgegengesetzt liegt, abgeführt werden. Ueber jeder Feuerung liegen 2 Retorten, ungefähr 8 Fuss lang und 2 Fuss breit, mit einem Abführungsrohr von 5 Zoll Durchmesser. Das Feuer geht unter den Retorten in der Richtung von vorn nach hinten durch und wird von da aus nach dem Kamin abgeführt.

Wagenmann zieht es vor, Oefen mit 8 Feuerungen und 16 Retorten um einen Kamin herum zu legen, wodurch eine Ueberleitung der Flamme von einem Feuer zu dem anderen ermöglicht wird und eine allmählig sich steigernde Hitze den Retorten ertheilt werden kann.

Die Destillationsproducte der 16 Retorten werden gemeinschaftlich durch ein eisernes Rohr abgeleitet, welches 80 Fuss Länge, 2 Fuss Durchmesser hat und von einem anderen Cylinder umgeben ist, so dass sich in dem Zwischenraume kaltes Wasser zum Kühlen befinden kann. Die Gase, nachdem sie dieses Rohr passirt haben, treten in zwei eiserne Cylinder von etwa 12 Fuss Höhe und 4 Fuss im Durchmesser. Diese Cylinder sind mit Koks gefüllt, um dadurch den durchstreichenden Gasen die letzte Spur von Theer zu entziehen. Nach dem Verlassen dieser Cylinder treten dieselben in einen Kamin von 40 Fuss Höhe, welcher zur Regelung des Zuges mit einem Regulator versehen ist.

Der Ertrag der Destillation läuft in ein grosses allgemeines Reservoir, bei welchem die Vorrichtung getroffen, dass es stets bei einer Temperatur von 30° C. gehalten werden kann. Der Theer trennt sich hier von dem Ammoniakwasser. Das Letztere wird mit der abdestillirten Asche vermischt, wodurch ein sehr guter Dünger erzielt wird. Der Theer, nachdem er von Ammoniak

getrennt ist, wird in Reinigungsmaschinen gepumpt, worin je 250 Gallonen desselben mit 10 Gallonen Eisenvitriollösung bis 30°C . $\frac{3}{4}$ Stunden lang gemischt werden. Diese Reinigungsmaschinen bestehen aus liegenden eisernen Trommeln von 500 Gall. Inhalt, in welchen eiserne Röhren durch Maschinen bewegt werden. Der auf solche Weise von Schwefel-Ammonium gereinigte Theer wird in Destillirblasen von ca. 300 Gallonen Inhalt mit überhitztem Wasserdampf destillirt und die Destillationsproducte in einer 100 Fuss langen und 3 Zoll weiten kleinen Kühlschlange condensirt. Das Product der Destillation wird in drei Qualitäten getheilt: No. I. Essenz von 0,700 — 0,865 specifischem Gewicht, No. II. Lubricating oil von 0,865 — 0,900 specifischem Gewicht, No. III. Paraffin von 0,900 — 0,930 specifischem Gewicht. Die verschiedenen Producte werden jedes für sich in liegenden kleineren Mischmaschinen bei 60°C . mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure gemischt, und zwar:

- No. I. mit 4 Proc. conc. Schwefelsäure, 1 Proc. Salzsäure und $\frac{1}{2}$ Proc. saurem chromsauren Kali,
„ II. mit 6 Proc. conc. Schwefelsäure, $1\frac{1}{2}$ Proc. Salzsäure und $\frac{3}{4}$ Proc. saurem chromsauren Kali,
„ III. mit 8 Proc. conc. Schwefelsäure, 2 Proc. Salzsäure und $\frac{1}{2}$ Proc. saurem chromsauren Kali
eine halbe Stunde lang gemischt.

Drei Stunden später werden die Oele abgezogen und mit Aetzkalklauge von 50°B ., und zwar No. I. mit 2, No. II. mit 3 und No. III. mit 4 Procent in eisernen Maschinen gemischt. Nach 2 Stunden Ruhe wird das Oel getrennt und destillirt.

No. III., welches mit einem Theile von No. II. gemischt auftritt und 0,820 specifisches Gewicht hat, führt den Namen Photogen oder Mineralöl. Ein Theil der Destillationsproducte von No. II., mit einem specif. Gewicht von 0,680 bis 0,670, giebt das Solaröl. Der Rest von No. II., gemischt mit einem Theil der Producte von No. III., giebt das sogenannte Lubricating-Oel zum Schmieren der Maschinen. Der Rest von No. III. wird in einen kühlen Keller gebracht, dessen durchschnittliche Temperatur nicht über 20°C . hinausgeht, wo es 3—4 Wochen in eisernen Bottichen bleibt und Paraffin herauskrystallisirt. Nach dieser

Zeit wird das letztere durch eine Centrifugalmaschine mit ca. 2000 Umdrehungen per Minute von dem Oel getrennt, alsdann geschmolzen und in Tafeln gegossen, welche in einer kalten hydraulischen Presse ausgepresst werden, hierauf nochmals geschmolzen und bei 180° C. mit 50 Procent concentrirter Schwefelsäure gemischt. Nach 2 Stunden wird das Paraffin von der Säure abgelassen und mit Wasser gewaschen. Hierauf wird es in Kuchen gegossen und zwischen Haartüchern geschichtet in einer warmen hydraulischen Presse gepresst, dann wieder geschmolzen, mit $\frac{1}{2}$ Procent Stearin vermischt und bei 150° C. mit 70 Procent Schwefelsäure in bleiernen Mischmaschinen 2 Stunden lang gemischt. Die Säure wird nach mehreren Stunden abgelassen und das Paraffin mit Wasser gewaschen, alsdann abermals mit $\frac{1}{2}$ Procent Stearin zusammengeschmolzen und hierauf 1 Procent Aetzkalkilauge von 40° B. darunter gemischt. Nach 2 Stunden ungefähr haben sich sämtliche Unreinigkeiten niedergeschlagen, das Paraffin ist wasserklar und zum Vergiessen fertig.

In Bezug auf den bei dem eben beschriebenen Verfahren anzuwendenden Eisenvitriol ist Vohl der Ansicht, dass der Zusatz von Eisenvitriol zur Theermasse allerdings ein Binden des Schwefelammoniums bewirkt, indessen dies doch eine sehr zeitraubende, lästige Operation ist, die auf die Güte des zu erzielenden Präparats von gar keinem Einfluss ist, weshalb dieser Zusatz füglich weggelassen werden kann.

Vohl's Verfahren.

Vohl in Bonn beginnt die Destillation von bituminösem Schiefer bei einer niedrigen Hitze, welche stufenweise zur Glüh-hitze gesteigert wird, mit wallnussgrossen Stücken des Materials, und bemerkt, dass Schiefer, welcher 24—25 Procent Wasser enthält, deshalb von Vorthail sei, weil der Wasserdampf die schwer entweichenden Oeldämpfe schneller aus der Retorte entfernt und sie vor weiterer Zersetzung durch die Hitze, sowie beim Beginn der Destillation die Schiefer vor zu schnell steigender hoher Temperatur schützt.

Gessner hat dieselbe Thatsache bei der Destillation des

von Pictou in Neu-Schottland nach New-York eingeführten bituminösen Schiefers beobachtet.

Es entwickelt sich zunächst, aus dem im Material enthaltenen Wasser, Wasserdampf, mit welchem einige von den leichteren Oelen übergeführt und mit denselben condensirt werden. Die Wirkung ist derjenigen völlig ähnlich, welche dadurch hervorgerufen wird, dass man zu Anfang der Destillation Dampf in die Retorte einströmen lässt. In beiden Fällen wird die Ausbeute an Oelen erhöht.

In Bezug auf das Vohl'sche Verfahren ist noch hinzuzufügen, dass die flüssigen Destillationsproducte noch warm in einen Schwarzblechständer gelassen werden, der mit einem doppelten Boden versehen ist. Der Theer wird in diesem Ständer durch Einströmen von Wasserdämpfen in den Zwischenraum der beiden Bäder bis auf 100° C. erwärmt. Nach dem Erwärmen überlässt man ihn 6—8 Minuten der Ruhe. Es trennt sich nun das Ammoniakwasser und ein grosser Theil Unreinigkeiten, die aus Kohlenstaub bestehen. Der obige sogenannte Decantirständer ist mit 2 Hähnen versehen, von welchen einer dicht am obern Boden, der andere einen Fuss höher angebracht ist. Man lässt das Wasser durch den unteren Hahn ablaufen und erhält nun am zweiten Hahn reinen Theer. Auf die Entwässerung desselben ist die grösste Sorgfalt zu verwenden, indem sonst die Destillation sehr bald durch ein Uebersteigen des Theers unterbrochen wird; auch ist dieses Uebersteigen die gewöhnliche Veranlassung von Brandunglücken.

Leichte Theere von geringem specifischen Gewicht lassen sich schnell und gut entwässern, hingegen steigt mit dem specifischen Gewicht die Schwierigkeit der Trennung. Bei sehr schweren Theersorten beschleunigt man die Abscheidung des Wassers durch einen Zusatz von Kochsalz oder Glaubersalz, wodurch der Unterschied des specifischen Gewichts vergrössert wird.

Der vollständig entwässerte Theer wird in gusseisernen Kesseln mit sehr flachem Helm und weiten Ausmündungen destillirt und zur Vermeidung einer Condensation im Apparat bedeckt man den Deckel mit schlechten Wärmeleitern, wie Sand oder Asche.

Die im Anfange entweichenden Gase müssen durch geeignete Vorrichtungen aus der Destillirblase entfernt werden. Sie bestehen zum grössten Theile aus Pyrrhol und Schwefelammonium. Bei 100° C. beginnt erst die eigentliche Destillation. Im Anfange erhält man noch eine geringe Menge sehr starken Ammoniakwassers, nebst leichten Oelen von 0,700 specif. Gewicht. Nach einer kurzen Zeit liefert die Destillation kein Wasser mehr und das Oel läuft in einem continuirlichen, starken Strahl in die Vorlage.

Der Siedepunkt des Theers ist nicht constant und variirt alle 5—10 Minuten; erst nachdem eine grosse Menge Oel abdestillirt und die Temperatur 200° C. überschritten hat, stellt sich der Siedepunkt in etwas fest und man erhält nun eine neue Portion Wasser, gleichzeitig mit dem Oel. Dieses Auftreten von Wasser ist nicht das Ergebniss der Zersetzung von Oelen, sondern das chemisch gebundene Wasser der Carbolsäure, welches bei dieser Temperatur frei wird.

Wenn die Wasserentwicklung aufgehört hat, entsteht eine Pause in der Destillation und nur durch verstärktes Feuer kann man dieselbe wieder in Gang bringen. Die Oele, welche nun erhalten werden, erstarren beim Erkalten durch ihren Paraffingehalt und werden gesondert gehalten. Man kann nun die Destillation bis zur Trockne fortsetzen, wobei man auf den Asphalt Verzicht leisten und der Kessel nach der vierten bis fünften Operation von dem Rückstande gereinigt werden muss, oder aber man nimmt Proben mit einem kleinen eisernen Löffel und überzeugt sich von der Härte des Asphalts; hat er die geeignete Härte, so lässt man das Feuer ausgehen.

Ein Theerkessel von 500 Quart Inhalt gebraucht 12 bis 14 Stunden Destillationszeit bis zur Trockne, und 8 bis 10 Stunden, wenn man den Asphalt gewinnen will.

Das bei der Theerdestillation gewonnene, in der Kälte erstarrende Oel wird zur Wegschaffung der Carbolsäure und des ihm beigemischten Schwefelwasserstoffs mit 10 Procent sehr concentrirter Kali- oder Natronlauge in einem bleiernen oder gusseisernen Gefässe bei einer Temperatur von 100° C. gemischt, und, nachdem sich die Flüssigkeiten getrennt haben, die Lauge durch einen am Boden befindlichen Hahn abgelassen.

Das Oel hat durch diese Operation seine braune Farbe verloren und sein Geruch ist kaum bemerklich.

Das Oel wird nun mit siedendem Wasser gewaschen, von demselben getrennt, in einem bleiernen Mischungsgefäss mit 10 Procent (66° B.) concentrirter Schwefelsäure bei 100° C. innig gemischt und 2 bis 3 Stunden der Digestion überlassen. Die Schwefelsäure sammelt sich mit dem ausgeschiedenen Harze am Boden des Gefässes und wird durch einen dort befindlichen Hahn abgelassen. Nachdem das paraffinhaltige Oel mit siedendem Wasser gewaschen und die Säure durch geringe Mengen Aetzlauge abgestumpft worden ist, ist dasselbe beinahe farblos und hat den Geruch des gereinigten Photogens. Beim Erkalten scheidet sich das Paraffin in grossen perlmutterglänzenden Krystallblättchen aus dem Oele ab. Die nächste Operation besteht nun darin, das krystallisirte Paraffin von dem Oel zu trennen, was nach Vohl durch Saugen mittelst luftleerer Räume, durch einen sogenannten Nutschapparat geschieht. Aus diesem Apparat erhält man das Paraffin trocken in perlmutterglänzenden Blättchen.

Nachdem das paraffinhaltige Oel auf der Nutschmaschine von dem schweren Oel befreit worden ist, wird es mit einigen Procent reinem Photogen (5 bis 6 Proc.) von 0,800 specif. Gew. zusammen geschmolzen, und im Falle die Masse beim Erkalten grossblättrig krystallisirt, zerkleinert, auf den Nutschapparat gebracht und nun noch mit einer kleinen Quantität Photogen nachgewaschen. Durch dieses Verfahren wird die letzte Spur von schwerem Oel beseitigt und der Körper blendend weiss. Man giebt dann das Paraffin in einen kleinen Abblaseständer, in welchem nun durch Dampf die letzten Spuren Photogen entfernt werden. Das abgesaugte ölhaltige Photogen kann durch Abblasen wieder gereinigt werden. Diese letztere Methode ist sicherer wie erstere und liefert eine bedeutend grössere Menge dieses Kerzenmaterials von derselben Güte.

Das aus der Paraffinmasse resultirende schwere Oel wird in dem Abblaseständer mit hochgespannten Dämpfen von circa $3\frac{1}{2}$ Atmosphären behandelt und man erhält auf diese Weise noch 10 Procent Photogen (des angewandten schweren Oels). Die

von der Paraffinmasse abgenutzten Oele werden, nachdem das Photogen abgeblasen ist, mit den Rückständen der bei der Photogenfabrikation resultirenden Oele gemischt und unter dem Namen Gas- oder Schmieröl in den Handel gebracht.

Unter der noch grossen Anzahl anderer Methoden der Oelgewinnung ist das Verfahren von Brooman besonders hervorzuheben.

Verfahren von Brooman.

Die Rohmaterialien werden zunächst in gewöhnlichen Retorten destillirt. Die Condensation geschieht in Kühlröhren, die man durch Wasser kühlt. Die Oele werden in Rührwerken oder Reinigern mit Schwefelsäure und kaustischer Soda behandelt und dann wiederum der Destillation unterworfen. Die leichten Oele werden von den schweren getrennt. Das schwere Oel wird in Kühlgefässe mit doppelten Böden gebracht und einer niedrigen Temperatur ausgesetzt, wodurch das Paraffin sich absondert. Das Letztere wird in Säcke gethan und der Pressung unterworfen, um alles Oel, welches es noch enthält, zu entfernen.

Die Producte, welche durch diese Methode gewonnen werden, sind folgende:

1. Essenzöl.
2. Beleuchtungsöl.
3. Ein fettiges Schmieröl für Maschinen.
4. Ein flüssiger Theer zum Schmieren.
5. Ein fester Theer.
6. Eine Schwärze, die zur Buchdruckerschwärze angewendet werden kann.
7. Eine Schwärze, welche die Eigenschaften des animalischen Schwarzes besitzt.
8. Paraffin.
9. Ammoniakwasser, welches 6 Procent flüssiges Ammoniak enthält.

Das Verfahren von Brooman bezieht sich hauptsächlich auf die Verarbeitung des Steinkohlentheeres der Leuchtgasfabriken, als dem bis jetzt billigsten Material, obwohl dies Verfahren auch

für Theere aus bituminösem Schiefer, Torf, Holz etc. anwendbar ist.

Die Destillation des Theeres geschieht in einer gewöhnlichen Blase, welche zur Beobachtung der Temperatur mit einem Thermometer versehen ist; die Condensation erfolgt durch eine Kühlschlange, deren umgebendes Wasser auf einer regelmässigen Temperatur von 16° bis 26° C. gehalten wird. Die Temperatur der Blase wird allmählig gesteigert, und die Destillationsproducte nach verschiedenen Siedepunkten getrennt aufgefangen.

Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis ungeachtet anhaltend starker Feuerung keine Destillate den Condensator mehr verlassen.

Die Reinigung dieser Oele geschieht folgendermassen:

In einem bleiernen Bottich werden auf je 500 Gallonen Oel 10 Gallonen englische Schwefelsäure hinzugefügt, worauf beide Flüssigkeiten eine Stunde lang tüchtig durcheinander gerührt werden. Nach 10 bis 12 Stunden hat eine Klärung stattgefunden und es wird alsdann durch einen am Boden des Bottichs befindlichen Hahn die Säure abgelassen. Hierauf wird das Oel zum zweiten Male mit Schwefelsäure behandelt, wiederum in dem Verhältniss und der Stärke der Säure wie oben, also 10 Gallonen Säure auf 500 Gallonen Oel und 4 Stunden lang umgerührt. Nach vollständiger Klärung wird das Oel in ein eisernes Gefäss abgelassen und auf je 100 Gallonen mit 10 Gallonen einer Auflösung kaustischer Soda versetzt. Die Flüssigkeiten werden 10 oder 12 Stunden lang möglichst vollständig durcheinander gerührt, wobei es vortheilhaft ist, die Temperatur des Oels in diesem Bottich auf 26° C. zu halten, sowohl während der Behandlung mit der kaustischen Soda, als auch noch 10 bis 12 Stunden später. Das klare Oel wird alsdann in eine Blase gefüllt und auf je 100 Gallonen mit etwa 20 Pfund calcinirter Soda, 20 Pfund gelöschtem Kalk und 4 Gallonen Wasser versetzt. Bei der nun folgenden Destillation werden die Destillate bis 150° C. von denen über dieser Temperatur getrennt gehalten. Wenn man etwa 80 Procent des Oeles der Blasenfüllung abdestillirt hat, so wird die Operation eingestellt. Das Hauptproduct der Destillation ist

verbessertes Schmieröl. Es kann entweder allein oder mit anderen Oelen, Fett und Seife vermischt, verwendet werden.

Verfahren von Barry.

P. G. Barry giebt die Oele in hölzerne mit Blei gefütterte Bottiche. Hierin werden sie mit fünf Procent ihres Gewichtes Schwefelsäure drei Stunden lang durchgerührt. Nach vollständiger Absetzung der Säure und der Unreinigkeiten werden die Oele in ein zweites Reinigungsgefäss übergefüllt, und mit fünf Procent ihres Gewichts kaustischer Alkalien oder einer solchen Quantität Kalkwasser versetzt, welche hinreicht, um alle vorhandene Säure zu neutralisiren. Nach gehöriger Vermischung der Flüssigkeiten lässt man dieselbe sich absetzen, worauf die abgezogenen Oele wieder destillirt werden.

Verfahren von Brancrost.

Brancrost erhielt ein englisches Patent für die Destillation von Kohlenwasserstoffölen aus Petroleum von Burmah. Er destillirt mit Dampf und unterhält ausserdem ein freies Feuer unter der Blase. Das Feuer wird nun so lange gesteigert, bis etwa 90 Procent der Blasenfüllung abdestillirt sind. Beim Schluss der Operation erscheint viel Paraffin, welches es nothwendig macht, die Kühlröhren auf einer mässig warmen Temperatur zu erhalten. Das zu starke Abkühlen des Kühlapparats kann zu dem Platzen der Blase führen, weil durch das alsdann sich ausscheidende Paraffin eine Verstopfung der Röhren möglich ist.

Verfahren von Warren de la Rue.

Zum Schluss reihen wir noch eine Methode zur Reinigung des Petroleums an, wie sie nach dem Patente von Warren de la Rue ausgeführt wird. Das rohe in gut verschlossenen Behältern transportirte Erdöl wird zunächst auf die Weise destillirt, dass man durch dasselbe in einer Destillirblase, die auch von aussen gelinde erhitzt werden kann, gewöhnlichen Wasserdampf

leitet. Die flüchtigsten Oele gehen dabei über; sie werden portionenweise gesammelt und durch Rectification in einem Dampfstrom weiter gesondert und gereinigt. Der Rückstand von der ersten Destillation wird in einer eisernen Blase einer zweiten Destillation unterworfen, bei welcher man durch die Masse in der Blase überhitzten Wasserdampf leitet. Die Blase muss hierbei auch von Aussen entsprechend stark erhitzt werden und möglichst weit nach oben hin, weil die flüchtigen Stoffe grosse Neigung haben, sich im Halse zu verdichten und zurückzufließen. Man steigert nur allmählig und fängt die Producte verschiedener Flüchtigkeit getrennt auf. Die zuletzt Kommenden, am wenigsten flüchtigen enthalten hauptsächlich Paraffin, welches man durch Abkühlung sich möglichst daraus ausscheiden lässt und dann absondert. Die verschiedenen flüchtigen Producte werden wieder im Dampfstrom, erst mit gewöhnlichem, dann mit überhitztem Wasserdampfe destillirt. Das in ihnen noch vorhanden gewesene Paraffin geht dabei zuletzt mit über; es wird durch Filtriren abgesondert, erst kalt, dann warm gepresst, bei 100° C. mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Schwefelsäure behandelt, darauf mit Wasser, dann mit Alkali gewaschen, und endlich nochmals destillirt und gepresst. Die zuletzt übergegangenen schwerflüchtigen Oele sind namentlich als Maschinenschmiere sehr gut verwendbar. Statt die zweite Destillation mit überhitztem Dampfe auszuführen, kann man sie auch bloß über freiem Feuer vornehmen (wobei die Hitze zuletzt bis zum Rothglühen der Retorte steigen muss), es wird dann aber das Paraffin zum Theil in ölige Producte zersetzt.

Wie schon an einer früheren Stelle dieses Buches bemerkt worden, sind eine unzählige Menge Methoden zur Darstellung und Rectification der Oele veröffentlicht und patentirt worden, welche sich zum Theil auch auf eigenthümliche Construction der Apparate beziehen. Indessen sind viele derselben so vollständig analog den Beschriebenen einerseits und so unpraktisch in der Ausführung andererseits, dass wir uns auf das Gegebene beschränken müssen, zumal wir sonst den praktischen Zweck dieses Buches aus den Augen verlieren würden.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor, dass die leitenden Gesichtspunkte und die wesentlichen Operationen aller Methoden mit einander übereinstimmen, während ihre Abweichungen mehr in unwesentlichen Dingen bestehen.

Wenn wir die Resultate nun zusammenfassen, so ergibt sich

Erstens, dass die rohe Kohle oder jedes beliebige andere Material zunächst der trockenen oder zersetzenden Destillation unterworfen werden muss, um überhaupt mineralische Oele zu gewinnen und dass ein mässiger Hitzgrad mehr und bessere Oele hervorbringen wird, als eine hohe Temperatur.

Zweitens, dass die Anwendung einer starken Säure zur Reinigung solcher Oele nothwendig ist.

Drittens, dass der Säure die Anwendung eines Alkali folgen muss.

Viertens, dass es nothwendig ist, die Oele nach der Behandlung mit Säuren und Alkalien zu destilliren.

Bei der Gewinnung mineralischer Oele bilden somit die Destillation, sowie die abwechselnde Behandlung mit Säuren und Alkalien stets die Grundlage aller Methoden; hingegen findet in den quantitativen Verhältnissen der Agentien, der Art ihrer Anwendung, sowie in manchen andern Einzelheiten der Behandlung grosse Abweichung statt.

Die Oele aus verschiedenen Arten von Kohlen erfordern auch eine verschiedene Behandlung.

Die Oele des Asphaltes, der Bogheadkohle lassen sich leicht reinigen, während die Oele aus gewöhnlichen Kohlen eine grössere Mühe und Geschicklichkeit erfordern, um Kohlenwasserstofföle von gewünschter Güte herzustellen.

In dem folgenden Kapitel soll nun in der kürzesten Form eine erfahrungsmässig bewährte Methode der Gewinnung der in Rede stehenden Substanzen, sowie die zweckmässigste Art ihrer Reinigung gegeben werden. Hinsichtlich des letzteren Punktes ist indessen nur zu bemerken, dass die Reinigung jener Oele

überhaupt sich noch gegenwärtig in dem Stadium der Versuche befindet.

Die Verbesserungen schreiten beständig vorwärts, es kann indessen noch einige Zeit vergehen, ehe ihre Gewinnung zur Vollkommenheit gelangen wird und die durch Destillation erzeugten Kohlenwasserstofföle jenen commerciellen und ökonomischen Werth erreichen werden, den sie zu erlangen bestimmt sind.

Siebentes Kapitel.

Gebäude zur Destillation von Kohlen, Petroleum etc. — Methode der Gewinnung und Reinigung der aus Kohlen und anderen bituminösen Substanzen durch Destillation erzeugten Oele, sowie der daraus erhaltenen weiteren Producte. — Kohlen; Bitumen; Retorten; Condensatoren; Recipienten; die Klärung. — Behandlung der rohen Oele. — Destillation mit Wasserdampf. — Continuirliche Destillation. — Reinigung der Oele aus Petroleum. — Allgemeine Bemerkungen über die Reinigung der Oele. — Abfallproducte bei der Oelgewinnung; Gas; Koks; Ammoniakwasser; schwefelsaures Ammoniak; Salmiak; Essigsäure; Schwefelsäure; die Laugen; Pech.

Gebäude zur Destillation von Kohlen, Petroleum etc.

Bevor wir auf die Beschreibung einer zweckmässigen Methode der Bereitung und Reinigung von Kohlenwasserstoffölen näher eingehen, wollen wir der Bauart und Anordnung einer diesen Zwecken dienenden Fabrik zunächst einige Aufmerksamkeit schenken. Es ist in allen Fällen nothwendig, dass die Gebäude, welche das Etablissement bilden, aus Stein oder Ziegeln, mit eisernen Dächern errichtet sind. Die Anwendung hölzerner Gebäude ist gefährlich und wenn es geschieht, die grösste Vorsicht erforderlich. Jedes Sicherheitsmittel gegen Feuer sollte durch die Anwendung nicht brennbarer Stoffe und die stete Bereitschaft von Wasser schon bei der Projectirung der Gebäude in Betracht gezogen werden.

Wenn die Destillation der Kohlen in Retorten geschieht, muss das Retortenhaus von der Raffinerie durchaus getrennt sein und alle Rohmaterialien, sowie verkäuflichen Oele in gesonderten

Räumen, fern von den Arbeitslocalen des Etablissements aufbewahrt werden. Sammelgefässe, welche die Producte der Retorten aufzunehmen bestimmt sind, werden vortheilhaft unter dem Boden angebracht. Eine Dampfmaschine, die mit einer Wassercisterne in Verbindung steht und derartig mit Schläuchen versehen sein muss, dass sie im Stande ist, jedes Gebäude sofort zu erreichen, sollte immer zur etwaigen Benutzung bereit stehen, während sie gleichzeitig für die Bedürfnisse der Fabrik selbst verwendet werden kann. Zwischen dem Raume, wo sich die Blasen einerseits, sowie die Condensatoren und Recipienten u. s. w. andererseits befinden, ist es nothwendig, eine starke Ziegel- oder Steinmauer aufzuführen, durch welche die Verbindungsröhren zwischen den Blasen und Condensatoren hindurch gelegt werden können.

Es ist auch zweckmässig, die Blasen selbst von einander durch Zwischenwände zu trennen. Während der Destillation und besonders beim Beginn derselben entweicht häufig ein leichter Kohlenwasserstoff aus dem untern Ende der Kühlröhren. Dieses Gas ist im hohen Grade entzündlich, sowie auch die leichteren Oele, welche es begleiten. Es sollte daher kein Feuer in dem Hauptgebäude der Raffinerie geduldet werden.

Die Rührwerke müssen sich in passender Höhe befinden, damit die Oele direct aus den Säurecisternen in die Gefässe fliessen können, wo sie mit dem Alkali gewaschen werden und alsdann in die Blasen laufen sollen. Eine gute Anordnung der Apparate ist von grosser Wichtigkeit und vor allen Dingen sollte die strengste Reinlichkeit bei jeder Operation, die mit der Fabrikation in Verbindung steht, beobachtet werden. Ein reichlicher Vorrath von reinem frischen Wasser ist durchaus nothwendig.

Kohlen und Bitumen.

Die aus Kohlen destillirten rohen Oele unterscheiden sich ausserordentlich an Ertrag und Qualität. Die in einem vorhergehenden Kapitel angeführte Tabelle giebt einige Varietäten von Kohlen an, aus welchen über 100 Gallonen Oel per Tonne gewonnen werden. Einige Cannelkohlen liefern nicht über 50, und andere 30 Gallonen per Tonne. Die Qualität der rohen Oele

ist auch verschieden. Einige liefern grosse Quantitäten von Paraffin oder schwerem Oel und nur geringe Procente von Lampenöl, andere geben wiederum viel Eupion. Diese Bemerkungen sind auch auf Asphalte und Bitumen jeder Art auszudehnen.

Retorten.

Verschiedene Retorten liefern auch verschiedene Resultate. Wenn das Ableitungsrohr hoch hinaufgeführt ist, wird weniger rohes Oel gewonnen, aber desto leichteres und reineres. Während der Destillation muss jeder Druck auf den Inhalt der Retorte oder die sich entwickelnden Gase vermieden werden, da hierdurch die Ausbeute vermindert wird, ebenso entweicht bei unvollkommener Condensation ein Theil des leichteren Oeles mit dem Gas. Die rotirenden Retorten haben den Vortheil, Kohlen und Schiefer in weniger als der halben Zeit, welche bei feststehenden Retorten erforderlich wäre, zu destilliren. Die Ausbeute ist demnach auch grösser, aber das rohe Oel, in Folge der nicht unbeträchtlichen Menge von Kohlenstaub, welcher durch das Umrühren des Materials während der Destillation erzeugt und mit fortgerissen wird, sehr unrein.

Wichtiger als Alles andere ist jedoch eine genaue Beobachtung der Temperatur, welche im Allgemeinen nicht über circa 500—600° C. gehen sollte. Das für die Retorten bestimmte Rohmaterial muss, wenn es möglich ist, vorher in mässig grosse Stücke zertheilt werden. Grosse Massen entledigen sich selten aller darin enthaltenen flüchtigen Stoffe, während pulverförmige wiederum die Wärme zu schlecht leiten.

Condensatoren.

Das Prinzip der Condensation besteht darin, diejenige Wärmemenge wieder zu entfernen, durch welche bei der Destillation die Gase und Dämpfe flüchtig wurden, eine Operation, die einfach durch Abkühlung geschieht. Sowie jene flüchtigen Stoffe in ihrer Temperatur erniedrigt werden, gehen sie in den ursprünglichen flüssigen Aggregatzustand zurück und scheiden sich nun als Oele ab, mit Ausnahme der sogenannten permanenten Gase, welche durch gewöhnliche Mittel nicht zur Condensation gebracht werden können.

Condensatoren sind gewöhnlich aus Metall und haben mannigfaltige Formen; sie sind von Wasser umgeben, welches, sowie es sich erwärmt hat, durch Zulassung kalten Wassers wieder auf die erforderliche Temperatur gebracht wird. Es ist dabei ganz unwesentlich, ob der Condensator aus einer langen, metallenen Röhre, einer Reihe von Röhren oder einem offenen Behälter besteht, wenn er nur genügende Dimensionen, resp. genug abkühlende Fläche besitzt und auf einer niedrigen Temperatur erhalten werden kann.

Recipienten

sind in den Oelfabriken Bottiche, welche gewöhnlich in den Boden eingelassen sind, um das directe Hinabfließen der Oele aus den Condensatoren zu gestatten. Sie müssen stets fest verschlossen gehalten werden, um ein Verdunsten der leichteren Oele zu verhindern, was bei warmer Temperatur der Luft sehr rasch der Fall sein würde. Das uncondensirt fortgehende Gas sollte in einen Gasometer geleitet und zur Feuerung angesammelt werden, oder man kann es auch wie gewöhnliches Kohlengas reinigen und zur Beleuchtung benutzen. Im Allgemeinen lässt man das, übrigens nur in geringer Menge auftretende Gas entweichen, besonders in Gegenden, wo man ohnehin billiges Brennmaterial besitzt. Die entweichenden Gase eignen sich übrigens auch sehr gut zur Feuerung der Retorten und Blasen, um so mehr, wenn sie von einem andern Brennmaterial unterstützt werden, wobei man sehr bedeutende Hitzegrade erzielen kann.

Die Klärung.

Die rohen Oele, welche in den Recipienten angesammelt werden, enthalten stets eine gewisse Quantität Wasser oder ammoniakhaltige Flüssigkeit, vermischt mit einer kohlenstoffhaltigen Materie und anderen Unreinigkeiten. War das zur Destillation verwandte Material sehr nass, so wird das Wasser in dem Recipienten zuweilen bis zu 20 Procent des Destillats steigen, bei Braunkohlen sogar bis zu 50—60 Proc. Um jene Unreinigkeiten zu entfernen, wird die ganze Flüssigkeit in einen zweiten hochgelegenen Bottich gepumpt, so dass die geklärten Oele in die Blase hinabfließen können.

Die rohen Oele sollten zunächst mittelst eines am Boden des Bottichs angebrachten Dampfrohres bis zu 32 oder 38° C. erwärmt werden. Das ammoniakhaltige Wasser und die im Wasser löslichen Unreinigkeiten werden sich dann absondern und können leicht abgezogen werden. Bei dem Braunkohlentheer ist ein Schmelzen erforderlich.

Tritt das in dem Destillationswasser vorhandene Ammoniak in solch ansehnlicher Menge auf, dass es die Kosten seiner Gewinnung trägt, so wird es zu Ammoniaksalzen verwerthet.

Behandlung der rohen Oele.

Die rohen Oele, welche von ihren Unreinigkeiten zunächst durch Klärung befreit worden, können nun sogleich der weiteren chemischen Behandlung unterworfen werden, indessen ist es doch vortheilhafter, und dies gilt namentlich für die schweren Oele, wenn sie viel Theer enthalten, sie zuerst der Destillation zu unterwerfen. Dies geschieht gewöhnlich in einer eisernen Blase, welche durch ein Gewölbe von feuerfesten Steinen vor der Einwirkung des directen Feuers geschützt ist und dadurch nicht allein eine gleichmässige Expansion des Metalls bewirkt, sondern auch die Gefahr des Platzens umgeht.

Destillation mit Wasserdampf.

Die Destillation der rohen Oele aus Blasen geschieht in den meisten Fällen mit directer Feuerung. Wenn der Inhalt der Blase aber bis auf $\frac{4}{5}$ der ganzen Quantität abgetrieben ist, oder wenn nur noch der Theil in der Blase zurückgeblieben, welcher beim Erkalten ein zähes Pech bilden würde, ist es zweckmässig, gewöhnlichen Dampf durch irgend eine Vorrichtung allmählig in die Blase einströmen zu lassen. Der Dampf ruft unmittelbar eine Dampfströmung nach aussen hervor, und führt alle noch vorhandenen Oeltheile mit fort, indem er einen compacten Koks als den einzigen Rückstand zurücklässt. Es wird gleichzeitig dadurch eine allmähliche Abkühlung des Eisens bewirkt, wodurch die Gefahr des Bruchigwerdens desselben nicht eintreten kann. Wenn der Dampf in die Blase gelassen wird, muss das Feuer unter

derselben entfernt werden. Dampf unter mässigem Druck ist ebenfalls bei der Destillation mit Blasen eingeführt worden, wobei man die Einströmung des Dampfes über dem zu destillirenden Material oder auch in diesem selbst bewerkstelligt und zwar während der ganzen Dauer der Destillation.

Es giebt ferner eine Methode, nach welcher während der ganzen Destillation gleich von Anfang an mit überhitztem Dampf gearbeitet wird, eine Methode, welche namentlich für die Destillation der schweren Oele und des Paraffins grossen Vorzug besitzt.*) Der Dampf ist überhaupt nur vortheilhaft, wie er auch angewendet werden möge. Es ist nur zu berücksichtigen, dass, wenn er überhitzt ist, der Kühlapparat von grossem Umfange sein muss, da bei der zunehmenden Hitze in demselben Verhältniss die Condensation gesteigert werden muss. Der einzige Uebelstand, welchen diese Art von Destillation mit sich führt, wäre der, dass der Theer wasserhaltiger wird, sowie ein grösserer Dampfkessel und mehr Arbeitskräfte zur Kühlung erforderlich sein dürften.

*) Es findet bei der Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen eine nicht unbeträchtliche Zunahme von Theer statt. Derselbe enthält alsdann weniger empyreumatische Stoffe und leichtes Photogen, hingegen desto mehr Paraffin, als der über freiem Feuer destillirte Theer. Thenius hat hierüber eine grosse Zahl vergleichender Untersuchungen angestellt, welchen nachfolgende Tabellen entlehnt sind.

A. Trockene Destillation. B. Destillation mit überhitztem Wasserdampf.

100 Theile Kohle gaben folgende Producte:

Fundort der Kohle.	Specifisches Gewicht.	Theer.		Ammoniak-wasser.	Koks oder Rückstände.		Gase	Schwefel-saures Ammoniak aus dem Theerwasser v. 100 Theilen Kohle.	Farbstoffe.	Bemerkun-gen.	
Thüringische Braunkohle von pulveriger Beschaffenheit.	1,377	A. 8,78	B. 13,44	41,34	A. 25,18	B. 24,95	24,70	A. 0,12	B. 0,14	Spuren.	Die Gase brannten schön weiss.
Braunkohle aus der Aussiger Gegend. In compacten Stücken.	1,850	4,952	5,894	42,051	40,795	42,352	12,202	0,522	0,530	Sehr viel.	Viel HS.
Braunkohle von Gross-Duberau, jetzt Margarethenhütte bei Bautzen.	1,730	5,62	6,943	34,523	36,278	36,020	23,774	0,320	0,353	Wenig Brandharze.	HS unbedeutend.
Bituminöser Papierschiefer von Neuschönau bei Wernsdorf. Von grauer Farbe, leicht spaltbar mit russender Flamme brennend.	1,360	6,24	8,35	21,87	62,50	60,42	9,39	0,14	0,23	Wenig Brandharze.	HS in bedeutender Menge.
Zwickauer Steinkohle. Washkohle (klare).	1,289	5,34	6,52	24,27	55,35	55,10	25,04	0,781	0,79	Viel Farbstoffe.	

100 Theile Theer gaben folgende Producte:

Theersorte.	Specif. Gewicht.	Leichteres Photogen.	Schwereres Photogen.	Schmieröl.	Paraffin.	Asphalt.	Gase.	Wasser.	Bemerkungen.
Von Thüringischer Kohle.									
a) Durch trockene Destillation.	0,895	15,36	20,24	30,35	6,52	18,67	8,86		
b) Mit überhitztem Wasserdampf.		12,54	13,26	36,35	16,23	16,32	5,30		
Von Aussiger Kohle.									
a) Durch trockene Destillation.	1,056	9,23	14,34	17,42	1,00	30,00	19,19	18,82	
b) Mit überhitztem Wasserdampf.		8,42	17,31	20,25	2,34	22,62	10,00	19,06	
Von Grossduberauer Kohle.									
a) Durch trockene Destillation.	0,942	18,50	20,05	6,23	2,55	16,74	16,30		
b) Mit überhitztem Wasserdampf.		13,253	22,340	21,532	5,243	15,13	12,502	10,000	
Von Neuschönauner Schiefer.									
a) Durch trockene Destillation.	0,889	14,18	21,400	21,400	5,280	12,08	13,31	12,40	
b) Mit überhitztem Wasserdampf.		12,531	26,310	20,530	8,004	12,530	9,095	11,00	
Zwickauer Steinkohle.									
a) Durch trockene Destillation.	0,932	30,32	38,43		0,67 (Naphthalie.)	18,75	11,83		
b) Mit überhitztem Wasserdampf.		25,34	42,53		3,78	16,03	12,42		

Continuirliche Destillation.

Eine andere Methode der Destillation ist die, nach welcher man die Oele, sowie die Blase eine genügende Temperatur angenommen hat, in einem feinen Strahle unaufhörlich in dieselbe hineinfließen lässt und zwar in demselben Verhältniss, als das destillirte Oel aus dem Condensator abfließt. Man bewerkstelligt dies einfach durch die Anwendung eines Hahnes und eisernen Rohres, welches in die Blase hineinführt. Das Rohr muss unter das Niveau des Oeles in der Blase reichen, weil im andern Falle sonst leicht rohes Oel nach dem Condensator geführt werden könnte.

Ein grösserer Verbrauch an Brennmaterial wird indess mit Anwendung dieser Methode verknüpft sein, da durch das fortwährend zufließende kalte Oel auch stets eine momentane Temperaturerniedrigung stattfindet.

Bei dem ersten Destillat der rohen Oele werden zwei verschiedene Theile aufgefangen, wovon jeder derselben eine andere Behandlung erfordert. Der erste Theil umfasst diejenigen flüssigen Producte, welche vom Anfange der Destillation bis zu dem Punkte aufgefangen werden, wo sie ein specifisches Gewicht von 0,843 zeigen.

Diese leichten Kohlenwasserstoffe bilden das zur Beleuchtung dienende Lampenöl. Die gewonnene Quantität wird von der Beschaffenheit des Rohmaterials, aus welchem sie destillirt worden, abhängig sein.

Wenn dieser Theil des Destillats aus dem Recipienten entfernt worden, lässt man den zweiten Theil des Destillats nachfließen, worauf der Dampf, falls er nicht vorher schon angewendet worden, in die Blase gelassen und damit so lange fortgeführt wird, bis die ganze Destillation beendet und das Feuer unter der Blase gänzlich entfernt worden ist. Eine Quantität Koks, die sich auf 10 oder 15 Procent des ganzen Inhalts der Blase beläuft, wird zurück bleiben.

Dieser Koks bildet ein vortreffliches Brennmaterial. Wird

Dampf nicht angewendet, darf die Destillation nur soweit getrieben werden, bis sich ein zähes Pech bildet. Das Verkoken in der Blase bei Feuerung ohne Dampf ist durchaus nicht zu empfehlen und für das Eisen schädlich. Der erste Theil des Destillats wird in einer eisernen Cisterne mit 4 bis 5 Procent Schwefelsäure 1 bis 2 Stunden lang so vollständig wie möglich durchgemischt, da es nothwendig ist, jeden Theil des unreinen Oeles mit der Säure in innige Berührung zu bringen. Die Quantität der anzuwendenden Säure hängt von der Beschaffenheit der Oele, in weiterer Folge von der des Rohmaterials resp. der angewendeten Hitze ab und ist somit für jedes besondere Material reine Erfahrungssache, welche durch vorhergehende Untersuchung festgestellt werden muss.

Wenn man zuviel Säure anwendet, werden die Oele zum Theil verkohlt und entfärbt, wenn zu wenig, die Unreinigkeiten nicht oxydirt und die Oele verändern nachträglich ihre Farbe. Nachdem das Vermischen des Oels und der Säure stattgefunden, muss die Mischung 6 bis 8 Stunden der Ruhe überlassen bleiben, wobei die Säure mit dem grössten Theile der Unreinigkeiten auf dem Boden des Gefässes sich absetzen wird. Alsdann müssen letztere abgezogen und das übrig bleibende Oel mit 10 oder 20 Procent Wasser gewaschen werden. Das Wasser entfernt einen Theil der noch vorhandenen Säure und führt die auflösbaren Unreinigkeiten hinweg. Die Säure erscheint jetzt als eine Art theeriger Flüssigkeit und kann später von den Unreinigkeiten zu weiterem Gebrauch getrennt werden. Nachdem das Wasser abgelassen, werden die so gereinigten Oele zwei Stunden lang mit 5 bis 10 Procent, dem Volumen nach, einer Auflösung von kaustischer Pottasche oder Soda von 1,400 specifischem Gewicht vermischt. Es können ebenfalls die Hydrate jener Alkalien angewendet werden, aber die Auflösung von kaustischer Soda wird gewöhnlich vorgezogen. Gleich der Säure muss die Stärke und Quantität des Alkali je nach der Qualität der Oele wechseln. Nach einem Zeitraum von sechs Stunden wird das Alkali von dem Oele abgezogen und dadurch die noch vorhanden gewesenen Unreinigkeiten mit weg gespült.

Nach einer nochmaligen Behandlung mit Wasser muss das Oel vollkommen neutral sein. Wenn das Wasser abgezogen ist, wird das Oel zur schliesslichen Rectification in eine Blase gelassen. Sollte noch Säure in dem Oel zurückgeblieben sein, so muss die Destillation mit Zusatz von 2 bis 4 Procent der alkalischen Auflösung oder einer äquivalenten Menge Kalk, auch calcinirter Soda mit oder ohne Wasser erfolgen. Während dieser angeführten Operationen werden die Oele mit den Säuren und Alkalien auf eine Temperatur nicht unter 32° Cels. gehalten. Am besten kann dies durch einströmenden Dampf bewerkstelligt werden, welcher durch ein Rohr am Boden des Bottichs eintritt. Das Umrühren der Flüssigkeiten geschieht durch ein Rührwerk, welches von beliebiger Construction sein kann, wenn seine Thätigkeit nur wirksam genug ist.

Der Schluss der Destillation muss langsam und mit Sorgfalt vorgenommen werden, indem man alle Störungen vermeidet, welche durch eine ungleichmässige Hitze hervorgebracht werden. Das Eupion, welches am Anfange der Destillation übergeht, kann getrennt aufgefangen werden. Es muss alsdann ein specifisches Gewicht von 0,733 zeigen, andererseits kann man es mit dem Lampenöl gemeinschaftlich auffangen. Wenn das Destillat ein specifisches Gewicht von 0,819 erreicht hat, ist das nun noch Uebrigbleibende nicht mehr zur Beleuchtung brauchbar, da es zu dickflüssig ist; es wird daher den schweren Oelen zugetheilt, oder bei der nächsten Destillation in die Blase zurück gegeben. Die zur Beleuchtung dienenden Oele werden von ihrem unangenehmen Geruch hauptsächlich dadurch befreit, dass man sie während eines Zeitraums von einigen Tagen in flachen offenen Cisternen über verdünnten Auflösungen von Alkalien stehen lässt. Das Licht verändert dahei auch nur vortheilhaft ihre Farbe.

Die bei der vorangegangenen Behandlung angewendeten Alkalien können wieder gewonnen und bei späteren Reinigungen angewendet werden.

Die Oele des zweiten oder schweren Theils des ersten Destillats werden durch dieselben Mittel gereinigt, wie sie für die leichteren Oele angegeben wurden, mit dem Unterschiede,

dass die Anwendung grösserer Quantitäten Säure und stärkerer Alkalien erforderlich ist. Diejenigen Oele, welche noch aus ihnen abdestillirt werden und 0,819 specif. Gew. zeigen, werden zu den Lampenölen hinzugefügt. Am Schluss jeder Destillation und in dem Maasse, als die Oele grössere Dichtigkeit erlangen, wird die Farbe dunkler und veränderlich, endlich werden sie theilweise verkohlt, besonders wenn sie ohne Dampf destillirt werden. Diese dunkelfarbigen Oele können immer durch die Anwendung von Säuren und Alkalien, übermangansaurem Kali und Soda, sowie durch Destillation gereinigt werden. Die Farbe der Lampenöle sollte nicht über eine Färbung von grünlichem Gelb hinausgehen, wenn man sie durch eine klare Glasflasche von sechs Zoll Durchmesser betrachtet. Wenn durch Zufall oder Nachlässigkeit die nach der beschriebenen Methode behandelten Oele noch nicht von der genügenden Reinheit sein sollten, müssen sie nochmals der Waschung und Destillation unterworfen werden.

Die paraffinhaltigen Oele werden in Bottiche, welche sich an einem kühlen Orte befinden, gebracht (Thermometer 10° C. und niedriger); das Paraffin wird dann an den Seiten der Bottiche in schönen weissen, silberartigen Schuppen krystallisiren, wovon die noch flüssigen Oele abgezogen werden. Das in festem Zustande befindliche Paraffin muss dann entfernt und starker Pressung unterworfen werden, um es von einem ferneren Antheil Oeles zu befreien.

Es wird schliesslich gereinigt, indem man es im geschmolzenen Zustande mit 5—10 Proc. Schwefelsäure durchrührt. Die Säure wird dann mit heissem Wasser und Auflösungen kaustischer Alkalien entfernt. Es wird darauf wiederum gepresst, mit Photogen umkrystallisirt, endlich geschmolzen, sowie in Blöcken oder Kerzen gegossen. Die schweren Oele und diejenigen, welche von dem Paraffin abtropfen, liefern vortreffliche Schmieröle, welche nach Belieben mit animalischen Oelen gemischt werden können, wodurch ihnen eine grössere Consistenz verliehen wird, auch oxydiren sich dieselben nicht leicht, wenn man sie der Luft aussetzt.

Reinigung der Öle aus Petroleum.

Eine fast farblose Naphta steigt zu Baku am Ufer des caspischen Meeres, begleitet von Kohlenwasserstoffgasen, auf, welche gesammelt und zur Heizung, sowie Beleuchtung angewendet werden. Die Naphta wird auch in ihrem natürlichen Zustande in Lampen verbrannt. Eine einzige Destillation genügt, um sie vollständig zu reinigen. Wegen eines Gehaltes von Paraffin hat die Rangoon-Naphta bei gewöhnlicher Lufttemperatur eine butterartige Consistenz. Ihre Reinigung geschieht mit Schwefelsäure und Alkalien ganz in derselben Weise, wie mit den Kohlenölen.

Das Paraffin, welches in dieser natürlichen Naphta Faraday zuerst nachwies, wird ebenfalls mit Säuren behandelt und dann der Auspressung unterworfen. Viele Sorten des persischen Oeles sind farblos und lassen sich ohne jegliche Reinigung zur Beleuchtung verwenden.

Die Petroleum von Südamerika und den westindischen Inseln enthalten oft viel Schwefel, wodurch ihr Geruch besonders widerwärtig ist. Gessner erwähnt, dass, als er einige von den jetzt fast unthätigen und erloschenen Vulkanen in Westindien besuchte, er bemerkte, dass die Petroleum vulkanischer Districte einen viel unangenehmeren Geruch besaßen, als diejenigen ungestörter Orte.

Kochender Schlamm wird an den Ufern von Trinidad aus der Erde emporgeworfen, und erhebt sich zu kegelförmigen Hügeln, die zuweilen 50 Fuss Höhe erreichen. Das Petroleum an jenen Stellen hat einen unerträglichen Geruch, namentlich nach Schwefelwasserstoffgas, dessen Entwicklung daselbst so bedeutend ist, dass Metalle in der Nähe dieser Exhalationen durch die Gase dieser schwefelhaltigen Districte sogleich ihren Glanz verlieren. Die abwechselnde Anwendung von Säuren und Alkalien genügt auch bei diesen Ölen, um sie in befriedigender Reinheit darzustellen.

Die Petroleum der Vereinigten Staaten, von welchen jetzt

grosse Quantitäten gewonnen werden, unterscheiden sich bedeutend in ihrem specifischen Gewicht.

Einige von den Quellen der Grafschaft Venango in Pennsylvanien liefern Oele von dem specifischen Gewicht 0,800; an andern Stellen der Oelregion haben die Petroleum ein solches von 0,850 und selbst 0,900. In der That gehen diese schweren Kohlenwasserstoff-Mischungen zuweilen in ganz consistentes Bitumen über, wovon ein Beispiel in der Grafschaft Jackson in Kentucky und an andern Orten zu finden ist.

Diese Ablagerungen von dickem Bitumen sind wahrscheinlich durch Verflüchtigungen der leichteren Kohlenwasserstoffe und Oxydation jener Lager durch den atmosphärischen Sauerstoff hervorgerufen und bilden jetzt das Bett alter Seeën. Sie sind wesentlich verschieden in ihrem Ursprunge und ihrer Beschaffenheit von den Massen festen Asphaltes, die man in der Grafschaft Ritchie in Virginien und Albert in Neu-Braunschweig entdeckt hat. Aus der grossen Verschiedenheit in dem specifischen Gewicht jener Petroleum geht schon hervor, dass sie auch einen sehr verschiedenen Werth besitzen müssen, in Folge dessen der Process ihrer Reinigung sehr mannigfaltig modificirt werden muss.

Was die Ausbeute anbelangt, so hat sich erfahrungsmässig herausgestellt, dass von den leichteren Oelen 90 Procent reines Oel zur Beleuchtung verwendbar sind, hingegen von den schweren Sorten und von denen, welche viel Theer enthalten, werden nur 40 bis 50 Procent zu diesem Zwecke zu benutzen sein.

Für die grossen Quantitäten von schweren Oelen und unreinem Paraffin hat man in Amerika bis jetzt noch keine Verwendung; dieselben häufen sich in den Fabriklocalitäten fortwährend in sehr bedeutendem Maasse an und sehen einer ferneren Verwerthung entgegen.

Die Methoden, welche zur Reinigung des amerikanischen Petroleums angewendet werden, sind ebenso mannigfaltig, wie bei der Reinigung der mineralischen Oele aus Kohlen etc. Während Einige Säuren und Alkalien auf die oben beschriebene Weise anwenden, gebrauchen Andere Alkalien allein; Dampf wird bei verschiedenen Temperaturen in Anwendung gebracht.

Die aus dem Petroleum dargestellten Oele sind, wie die aus anderen Materialien, bald besser, bald schlechter, je nach der Intelligenz des Fabrikanten, indessen haben sie doch die Eigenthümlichkeit, dass ihnen Allen ein unangenehmer Geruch gemeinsam ist. Die Oele einiger Quellen enthalten Spuren von Chlornatrium, andere kohlensaures Natron in solcher Menge, dass dasselbe auf die Behandlung nicht ohne Einfluss ist. Die schwereren Oele oder diejenigen, welche viel Kohlenstoff enthalten, und ihrer russenden Flamme wegen sich nicht gut zur Beleuchtung eignen, bilden allein oder mit animalischen Oelen gemischt, vortreffliche Schmiermittel.

Es geht aus den vorhergehenden Angaben hervor, dass es eine schwierige Aufgabe sein würde, eine allgemeine Methode für die Reinigung der Petroleum-Destillate, welche allen Anforderungen der Oelbereitung entsprechen sollte, aufzustellen. Weder das Petroleum, noch die daraus gewonnenen Oele enthalten Kreosot oder Carbolsäure und andere Substanzen, welche die aus Kohlen und Kohlenschiefern destillirten Oele mit sich führen; ihre Reinigung ist daher einfacher und weniger kostspielig.

Wenn das specifische Gewicht der Oele nicht unter 0,828 liegt, wird eine einfache Destillation desselben mit Anwendung von Dampf vorzügliche Beleuchtungsöle liefern, welche sich durch ihre grosse Intensität auszeichnen.

Ehe man die schweren Oele irgend einer weiteren Behandlung unterwirft, ist es zweckmässig, sie zuerst der Destillation mit gewöhnlichem oder überhitztem Dampfe zu unterwerfen und das Destillat in zwei Theile zu theilen, von welchen alle schwereren Producte getrennt als Schmieröle behandelt werden, während man den andern Theil zu den Leuchtölen hinzufügt.

Das Waschen der leichteren Oele mit einer Auflösung von kaustischer Pottasche oder Soda von 1,400 specifischem Gewicht ist nur vortheilhaft. Eine schliessliche Destillation über einer schwachen Auflösung eines dieser Alkalien wird im Allgemeinen die Oele ganz gut reinigen. Die schweren Theile des Destillats werden mit gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser durchgerührt, worauf eine alkalische Waschung und

Destillation folgt. Nur die unreinsten Oele und diejenigen einiger besonderen Quellen erfordern die Anwendung von Säuren, welche wie die starken Alkalien, wenn sie im Uebermaasse angewendet werden, die Leuchtfähigkeiten dieser Kohlenwasserstoffe beeinträchtigen. Je leichter die Oele sind, desto heller wird auch ihre Farbe sein. Bei 0,795 sind sie farblos; bei 0,808 beginnt eine Färbung in dem Destillat sich zu zeigen und nimmt fortwährend mit dem specifischen Gewicht zu. Der widerwärtige Geruch der Petroleumöle wird durch dieselben Mittel beseitigt, welche zur Entfernung des Geruchs der Kohlenöle angegeben worden sind.

Eine schätzbare Eigenschaft aller vorher erwähnten Oele beruht darin, dass sie nie ranzig werden. In der That werden sie immer besser durch das Alter und verlieren nach und nach von selbst ihren ihnen noch anhaftenden unangenehmen Geruch.

Abfallproducte der Oelgewinnung.

In den ersten Entwicklungsstadien der Gewinnung mineralischer Oele und besonders bei noch mangelhafter Erfahrung der ausführenden Chemiker wurden die sogenannten Abfallproducte häufig übersehen, da die Aufmerksamkeit der Producenten nur allein auf die gangbaren Artikel gerichtet war. Wenn dies bei den deutschen Fabriken auch heutzutage zum grossen Theile nicht mehr der Fall ist, so geschieht es doch noch an manchen Orten, wo man noch gegenwärtig Pech, schwere Oele und andere schätzbare Abfallproducte in Bäche und Flüsse laufen lässt, da man sie für werthlos hält. Auf jene Producte sollte überall ganz besonders Sorgfalt und Aufmerksamkeit verwendet werden, denn von ihrer sorgfältigen Benutzung hängt in vielen Fällen die Rentabilität des ganzen Unternehmens ab.

Die Concurrenz wird sehr bald die Vortheile, welche die Production und der Verkauf der Oele selbst bewirkt, in enge Grenzen bannen, und der Erfolg nur durch die Oekonomie und die überlegene Geschicklichkeit bei der Gewinnung gesichert sein.

Die hier in Rede stehenden Producte sind: Gas, Koks, Asche, Ammoniakwasser, unreine Schwefelsäure, unreine Alkalien und Pech.

Gas. — Von den zahlreichen Mineralölfabriken, die jetzt an allen Orten in Thätigkeit sind, werden Tausende von Kubikfuss brennbaren Kohlenwasserstoffgases täglich in's Freie ausströmen gelassen, die nicht allein die Umgegend durch ihren Geruch verpesten, sondern auch durch ihren Gehalt an Schwefelwasserstoff und arsenikalischen Verbindungen der Pflanzen- und Thierwelt nachtheilig werden. Wo diese Gase in ansehnlichen Quantitäten auftreten, können sie in Gasometern gesammelt und zur Beleuchtung der Fabriklocalitäten oder anderer Orte verwendet werden, wobei die Aufstellung eines Exhaustor's zwischen Vorlage und Gasometer allerdings erforderlich wäre, dadurch aber der Druck in den Retorten vermindert und das Gas leicht nach jedem gewünschten Punkte geleitet werden kann. Allerdings ist nicht zu leugnen, dass dieses Gas hinsichtlich seiner Beleuchtungsfähigkeit demjenigen bei weitem nachstehen würde, welches als Hauptproduct in den Gasfabriken erzeugt wird, aber die schlechtere Beschaffenheit könnte durch Verwendung grösserer Quantitäten bei billigeren Preisen ersetzt werden.

In allen Fällen aber wird es vortheilhaft und ökonomisch sein, diese Gase zur Feuerung in der Fabrik selbst wieder zu verwenden, entweder um die zu einem Etablissement gehörigen Dampf- oder anderen Kessel zu heizen oder die Gase direct unter den Rost der Retortenfeuerung zu leiten. Zu diesem Zwecke sind sie jeder anderen Art Brennmaterial vorzuziehen, da die Hitze nach Belieben augenblicklich vermehrt oder vermindert werden kann, zumal die Gase hierzu keiner vorherigen Reinigung bedürfen und leicht die höchste erforderliche Temperatur zu erzeugen fähig sind. Bei letzterer Verwendung ist es selbstredend nicht nöthig, die Gase erst in einem Gasometer zu sammeln, indem dieselben direct nach den Feuerungen zurückgeführt werden können.

Wenn die zur Destillation angewendeten Kohlen noch einen guten Koks liefern, so wird derselbe ebenfalls als Brennmaterial

benutzt. Dies gilt hauptsächlich von den Steinkohlen und Braunkohlen. Der Koks von Bogheadkohle und bituminösem Schiefer hingegen ist von geringem Werthe, sowie auch die Asphalte und Bitumen einen geringen Rest als Brennmaterial zu verwerthenden Rückstandes hinterlassen.

Die Destillationsrückstände der Retorten können von sehr verschiedener Beschaffenheit sein, je nach der Zusammensetzung der angewendeten bituminösen Substanzen. Sie können so kohlenstoffreich sein, dass sie Koks bilden, im entgegengesetzten Falle aber auch so arm an Kohlenstoff, dass sie nichts weiter als Asche hinterlassen.

Die kohlenstoffarmen Rückstände, die Asche, sammelt sich in grossen Quantitäten in Oelfabriken an und unterscheidet sich in der Zusammensetzung ihrer mineralischen Bestandtheile in dem Maasse, als die Beschaffenheit der Kohlen verschieden war. In allen den Fällen, wo sie phosphorsaure und schwefelsaure alkalische Erden in nicht zu geringen Mengen enthält, und diese finden sich häufig in ansehnlicher Menge darin, wird sie ein schätzbares Düngungsmittel für die Landwirthschaft bilden und nicht unvortheilhaft verwerthet werden können.

Da in den meisten Fällen Stickstoff einen Theil der Zusammensetzung von Kohlen, Schiefer oder anderer zur Destillation gelangender Materialien bildet, so wird auch Ammoniak sehr häufig unter den Producten der Destillation auftreten und in quantitativer Beziehung oft eine beträchtliche Höhe erreichen. Das ammoniakhaltige Theerwasser kann auf verschiedene Weise verarbeitet und verwerthet werden.

Als allgemeine Regel kann gelten, dass, wenn der Ammoniakgehalt weniger als $\frac{1}{4}$ Procent beträgt, eine Austreibung aus dem Theerwasser nicht vortheilhaft ist. In dem Falle findet dasselbe seine Verwendung bei der Düngerfabrikation. Oft enthält das Theerwasser auch erhebliche Mengen von Essigsäure, welche neben dem Ammoniak auftritt und ebenfalls daraus gewonnen wird.

Enthält das Theerwasser indessen weniger als $\frac{3}{4}$ Procent Essigsäure, so ist es zur Darstellung derselben nicht geeignet. Indessen bei höherem Ammoniak- und Essigsäuregehalt wird es

mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens gebrannten Gyps, oder so lange mit verwittertem Glaubersalz versetzt, als dasselbe sich noch lösen will. Die Essigsäure wie die Ammoniaksalze werden dadurch sehr concentrirt. Man giebt nun die Flüssigkeit in eine kupferne, gut verzinnte Blase und erhält durch Destillation einen sehr concentrirten Holzeßig. Der Rückstand dieser Destillation wird mit Kalk zusammengebracht und das Ammoniak abgetrieben.

Enthält das Theerwasser nur Spuren von Essigsäure, dabei aber eine erhebliche Menge Ammoniak, so wird dasselbe in grossen hölzernen Gefässen mit Kalkhydrat gemischt und durch ein in die Flüssigkeit tauchendes Rohr mittelst Wasserdämpfe zum Sieden gebracht.

Das bei 100° C. entweichende Ammoniakgas lässt man entweder von Wasser oder von verdünnten Säuren absorbiren.

Ohne die Destillation anzuwenden kann auch zur Darstellung schwefelsauren Ammoniaks folgendes Verfahren eingeschlagen werden. Das rohe Ammoniakwasser wird mit Schwefelsäure gesättigt und zur weiteren Concentration eingedampft. Die Sättigung geschieht in einem bleiernen Gefäss, die Abdampfung entweder in derselben Pfanne, sowohl über freiem Feuer, als durch Dampf, oder in einer Pfanne von Gusseisen, nur muss in dem letzteren Falle die Flüssigkeit möglichst neutral gestellt worden sein. Wenn die Flüssigkeit ein specifisches Gewicht von ungefähr 1,400 erreicht hat, wird sie in ein mit Blei ausgeschlagenes Gefäss abgezogen und zur Krystallisation stehen gelassen.

Zur Darstellung des im Handel vorkommenden Salmiaks (Chlorammonium) muss das Ammoniakwasser mit Salzsäure neutralisirt werden. Es wird gewöhnlich in bleiernen Gefässen abgedampft und dann in hölzerne Kühlfässer abgelassen. Das Salz wird hierauf in Oefen getrocknet und zuletzt in eiserne Töpfen mit grossen gewölbten Deckeln oder in gläsernen Ballons sublimirt. Einige Tage sind erforderlich, um die letzte Operation vollständig auszuführen.

Schwefelsäure. — Die zur Reinigung der Mineralöle angewendete Schwefelsäure enthält oft sehr beträchtliche Mengen fremder Bestandtheile, welche sie aus den Oelen durch Oxydation, Verkohlung etc. aufgenommen hat. Die Benutzung dieser theerarti-

gen Flüssigkeit geschieht nicht überall, sondern wird in manchen Etablissements als ein werthloser und schädlicher Artikel beseitigt. Tausende von Tonnen Säure, welche zu weiterem Gebrauche gereinigt werden könnten, gehen jährlich auf diese Weise verloren.

Nachdem die Säure zur Reinigung angewendet worden, muss sie in mit Blei ausgeschlagene Bottiche abgelassen werden, wo durch Ruhe 2 bis 5 Procent Oel sich auf ihrer Oberfläche sammeln, welche entfernt und verwerthet werden können. Die zurückbleibende Säure wird zur Neutralisation der alkalischen Flüssigkeiten, aus welchen die Carbolsäure gewonnen wird, benutzt.

Sehr grosse Quantitäten von Auflösungen kaustischer Alkalien werden in der Mineralöl-Industrie verwendet.

Diese Laugen enthalten grosse Mengen Carbolsäure und Kreosot in Lösung. Sie werden in einem Bleiständer mit den obenerwähnten bei der Oelreinigung gebrauchten Säuren gemischt und zwar wird so viel Säure zugesetzt, bis die Flüssigkeit stark sauer reagirt und dann der Ruhe überlassen. Kreosot und Carbolsäure scheiden sich als ölige Flüssigkeit an der Oberfläche aus. Die Lösung der schwefelsauren Alkalien muss noch warm abgelassen werden, da dieselbe sonst krystallisirt und von dem Oel schwierig sich trennen lässt. Die dabei auftretende Wärme entsteht beim Vermischen der Säure und der Alkalien.

Das Oel wird in einer gusseisernen Destillirblase mit niedrigem Helm über freiem Feuer destillirt und das Anfangs übergehende sehr leichte Oel dem Photogen beigefügt; das später übergehende Destillat ist indessen Kreosot oder Carbolsäure.

Pech. — Bei der ersten und den darauf folgenden Destillationen des rohen Oeles, wobei Dampf nicht zur Anwendung gelangt, ist es unzweckmässig, den Inhalt der Blase bis zur vollständigen Trockne abzutreiben, wodurch die Blasen mehr oder weniger gefährdet werden. Geschieht dies also nicht, so wird der zurückbleibende Blasen-Inhalt ein zähes Pech bilden, welches, wenn es kalt geworden, ein künstlicher Asphalt ist. Dieses Pech ist zu vielen Zwecken sehr nützlich. Es kann vortheilhaft zu einer Composition bei Cementen, zu Firnissen und Patentfeuerungen angewendet werden. Bei einer angemessenen Consistenz bildet es ein schätzbares Material zum Dachdecken

als Dachpappe. Das Pech kann auch zu Lampenschwarz verarbeitet werden, indem man es bei Abschluss der Luft verbrennt. Es findet alsdann eine sehr unvollkommene Verbrennung, also Russabscheidung statt, der Kohlenstoff verwandelt sich also in Lampenschwarz, anstatt Kohlensäure. Letzteres würde der Fall sein, wenn die Luft frei zu dem verbrennenden Körper hinzutreten könnte.

Achtes Kapitel.

Einleitung; Ursprung der Namen: Steinkohlentheerfarben, Anilinfarben etc.; Materialien zur Herstellung der künstlichen Farbstoffe; Bedeutung derselben in der Industrie. Ueber die Farbstoffe im Allgemeinen; substantive, adjective Farbstoffe; die künstlichen Farbstoffe in der Wollen- und Seidenfärberei, in der Baumwollenfärberei und Druckerei; die Proteinstoffe. Ueber die theoretischen Untersuchungen der Anilinfarben; Historisches über dieselben. — Die künstlichen Farbstoffe des Steinkohlentheers: 1) Der gelbe Farbstoff, die Pikrinsäure. Darstellung, Eigenschaften, Anwendung und Geschichte derselben. — 2) Die violetten Farbstoffe. Allgemeines über die verschiedenen violetten Farbstoffe; Darstellungsmethode mit chromsaurem Kali; mit übermangansaurem Kali; mit Chlorkalk; mit Kupferoxyd; mit Chlorwasser; mit Blutlaugensalz; mit Mangansuperoxyd; mit salpetersaurem Kupferoxyd; mit Bleisuperoxyd. — 3) Die rothen Farbstoffe. Allgemeines; das Fuchsin, das Azalein oder Rosein, das Anilein. 1. Das Fuchsin. Methode mittelst wasserfreien Zinnchlorid's; mittelst zweifach Chlorkohlenstoffes. 2. Das Azalein (Rosein). Methode mit salpetersaurem Quecksilbersalz; mittelst Bleisuperoxyd's; mit salpetersaurem Bleioxyd; mit antimoniger Säure; mit salpetersaurem Antimonoxyd. 3. Das Anilein. Methode mittelst Salpetersäure; mittelst Arsensäure. — 4 und 5) Die blauen und grünen Farbstoffe. Blaue und grüne Farbenbildungen durch Behandlung des Anilins mit verschiedenen Agentien. Das Chinolinblau; das Bleu de Paris; das Bleu de Mulhouse. — 6) Die braunen Farbstoffe. — Intensitätsbestimmungen der Farben.

Zu den mannigfaltigen Anwendungen, welche die mineralischen Oele bisher gefunden, hat die neueste Zeit einen neuen Industriezweig, die Darstellung von Farbstoffen hinzugefügt, wel-

cher hier um so weniger übergangen werden darf, als er bei seinem grossen Umfange für die Gewinnung der mineralischen Oele selbst von hoher Bedeutung wurde und dieselbe auf ganz neue Prinzipien der Fabrikation hinwies. Den Letzteren ist in dem vorhergehenden Theile dieses Buches Rechnung getragen und diejenigen Substanzen in ihrer Beschreibung der Eigenschaften und Darstellungsmethoden besonders hervorgehoben worden, welche die Grundlage zu der Gewinnung sogenannter künstlicher Farbstoffe bilden. Das folgende Kapitel soll daher ausschliesslich der Beschreibung dieser Farbstoffe gewidmet sein, wobei zum bessern Verständniss ein kurzer Rückblick vorangeschickt werden soll.

Die neuen Pigmente führen in den industriellen Kreisen mannigfaltige Bezeichnungen, wie künstliche Farbstoffe, Steinkohlentheerfarben, Anilinfarben, Namen, welche den Ursprung derselben schon kennzeichnen. Das eigentliche Rohmaterial ist allerdings der Steinkohlentheer, aus welchem auf künstlichem Wege diese Farbstoffe gewonnen werden. Derselbe giebt aber nicht unmittelbar Farben, da dies nur auf indirectem Wege, im Verlaufe einer langen Reihe von Processen geschehen kann.

Zunächst wird aus dem Steinkohlentheer das Benzol¹⁾ gewonnen, dieses in Nitrobenzol²⁾ übergeführt und aus diesem Anilin³⁾ dargestellt, welches nun erst durch mannigfaltige Behandlungen die verschiedenen Farben giebt. Hieraus ergibt sich die Berechtigung zu obigen Bezeichnungen, obwohl es nicht immer der Fall ist, dass die Farben aus dem Theer oder den Oelen desselben dargestellt werden.

Das Anilin könnte beispielsweise ebensowohl aus Indigo, aus der Carbolsäure der Braunkohlen etc. vielleicht aus den Steinkohlen auf directem Wege gewonnen werden. Auch sind nicht alle künstlichen Farbstoffe gerade Anilinfarben, wenngleich sie im Theer ihren Ursprung haben, denn auch das Chinolin oder Leukolin,⁴⁾ die Carbolsäure,⁵⁾ das Naphtalin⁶⁾ liefern Pigmente,

¹⁾ Vergl. pag. 118. ²⁾ Vergl. pag. 121. ³⁾ Vergl. pag. 130.
⁴⁾ Vergl. pag. 135. ⁵⁾ Vergl. pag. 127. ⁶⁾ Vergl. pag. 123.

von denen Ersteres auch aus den Producten der Chinarinde vortheilhaft dargestellt werden kann. Abgesehen von der erwähnten Metamorphose des Benzols in Anilin, findet sich das Letztere, sowie die begleitende Base Chinolin schon fertig gebildet im Theer und es bedarf nur der Isolirung und Reinigung dieser Substanzen, um sie der Farbendarstellung zugänglich zu machen.

Die künstlichen Farbstoffe treten erst seit wenigen Jahren auf dem Markt der Industrie auf und ungeachtet des kurzen Zeitraumes hat dieser Fabrikationszweig so bedeutende Umfänge angenommen, dass ihm eine grosse Bedeutung nicht abgesprochen werden kann. Die künstlichen Farbstoffe haben ebensowohl in der Färberei und Druckerei eine vollständige Revolution hervorgerufen, als sie auch bei den Chemikern von Fach mit dem lebhaftesten Interesse aufgenommen werden mussten.

Um zunächst die grosse Bedeutung, welche die Einführung der künstlichen Farbstoffe auf die Färberei und Druckerei ausübte vollständig würdigen zu können, bedarf es in der Kürze einer näheren Betrachtung über Farbstoffe im Allgemeinen.

Es können nämlich sämtliche bis jetzt bekannte Farbstoffe in zwei grosse Gruppen getheilt werden:

1) in die der substantiven Farbstoffe, welche die Eigenschaft haben, sich unmittelbar auf der Faser fixiren zu lassen, ohne dazu der Hülfe eines Mordants, einer Beize zu bedürfen, und

2) in die der adjectiven Farbstoffe, wie beispielsweise Krapp, Blauholz, Quercitron, im Wasser lösliche Pigmente, deren Fixirung auf der Faser, nur durch Hülfe eines Mordants oder unlöslichen Metalloxyd's, welches mit dem Farbstoffe eine unlösliche und gefärbte Verbindung eingeht, geschehen kann.

Die substantiven Farbstoffe lassen sich wiederum nach zwei Richtungen hin unterscheiden.

a. In diejenigen, welche im Wasser unlöslich sind, wie z. B. Indigo, Safflor und die also, um sich mit der Faser verbinden

zu können, in Lösung gebracht werden müssen, um dann in Gegenwart der Faser gefällt zu werden, und

b. in diejenigen, welche im Wasser löslich sind, wie Indigo-Carmin, Persio, Pourpre français und alle rothen, blauen, violetten und gelben Farbstoffe, die man bis jetzt aus den Producten der Steinkohlentheer-Destillation bereitet hat. Um diese letzte Klasse Farbstoffe auf der Faser zu befestigen, hat man ihre Eigenschaft benutzt mit den Proteinstoffen, Albumin, Casein, Kleber, sowie der stickstoffhaltigen Wolle und Seide unlösliche Verbindungen zu bilden, welche in vielen Fällen, in Bezug auf die Lebhaftigkeit der Farbe, die bisher angewandten Farbstoffe bei Weitem übertreffen. Hiernach bildet diese Klasse von Farbstoffen einen Mittelpunkt, vermittelt den Uebergang zwischen den beiden andern Gruppen, denn man kann annehmen, dass die Proteinstoffe bei diesen Prozessen die Rolle von wirklichen Mordants spielen, von organischen Mordants, wie man sie genannt hat. — Zwei von den meist gebrauchten Fasern, die, welche ihren Ursprung im thierischen Reiche haben, die Wolle und die Seide gehören gewissermaassen selbst zu den Proteinstoffen und brauchen daher, um gefärbt zu werden, nur in Berührung mit einer Auflösung des Farbstoffes zu gelangen, aus welchem sie ihn herausziehen und sich mit ihm verbinden.

Hierin ist ein Grund der hohen Bedeutung dieser Farbstoffe für die Wollen- und Seidenfärberei zu suchen, da der Färber jetzt in den Stand gesetzt ist, in der kürzesten Zeit Farben auf den Stoffen herzustellen, zu welchen früher lange und schwierige Operationen, sowie ein Schatz reicher Erfahrungen erforderlich waren. Er arbeitet jetzt mit vollständiger Sicherheit und in so einfacher Weise, dass fast jeder Laie bei einigermaassen technischer Fertigkeit im Stande ist, ihm Concurrenz zu machen.

Anders verhält es sich aber mit der Baumwolle und den Faserstoffen, welche uns das Pflanzenreich liefert. — So lange sich nicht die Zahl der substantiven Farbstoffe derartig bedeutend erhöht hatte, wie dies in der letzteren Zeit durch die Entdeckung der so prachtvoll gefärbten Abkömmlinge des Anilins und verwandter Producte geschehen ist, hatte man

kein Bedürfniss gefühlt, sie auf der Baumwolle zu befestigen. Man begnügte sich, die wenigen substantiven löslichen Farbstoffe, wie Indigo-Carmin, Persio, Pikrinsäure auf Wolle und Seide anzuwenden, weil man für die Baumwolle die Mittel hatte, blaue, braune und gelbe Farben vermittelt anderer Farbstoffe zu erzeugen, Farben, die wenigstens eben so schön waren, als die auf Wolle und Seide, mit den eben genannten substantiven Pigmenten erzeugten. Als aber die Anilinfarben in den Handel gelangten, sah man sich genöthigt diese Farben auf Baumwolle auch anzuwenden, weil man mit keinem andern Farbstoffe so reine und so lebhaft Farbtöne hervorbringen konnte. Von dieser Zeit an datirt sich auch die Anwendung der Proteinstoffe in den Fabriken als Mordants und in dieser Hinsicht hat denn auch die Entdeckung der künstlichen Farbstoffe ebenfalls in der Baumwollenfärberei und namentlich Zeugdruckerei eine wirkliche Umwälzung hervorgerufen. Es mögen im Anschluss hieran gleich noch einige Bemerkungen über die genannten Proteinstoffe in Bezug auf die künstlichen Farbstoffe ihren Platz finden. Bis zu dem Auftreten der letzteren Pigmente wurde in der Zeugdruckerei von den Proteinkörpern nur Albumin und zwar wegen seiner coagulirenden Eigenschaft zur mechanischen Fixirung der Körperfarben, wie Ultramarin etc. gebraucht, während es jetzt eine ganz andere Rolle spielt, die viel mehr von seiner chemischen Zusammensetzung und Eigenschaften abhängt.

Dies ergibt sich aus der Art und Weise, wie die Fixirung der Anilinfarbstoffe ausgeführt wird. Man druckt nämlich entweder eine Albumin-Auflösung auf das Zeug, dämpft dasselbe, um das Albumin zu befestigen, wäscht es und färbt es in einer Auflösung des Farbstoffes, eine Operation, bei welcher sich nur die bedruckte animalisirte Stelle färbt, oder man druckt noch einfacher eine Mischung der Albumin-Auflösung und der Farbstoff-Auflösung, dämpft und wäscht hierauf das Zeug.

Da der Preis des Albumins in Folge des erhöhten enormen Verbrauchs dieses Körpers bedeutend stieg, so hat man vielfältige Versuche gemacht, dasselbe durch andere Proteinstoffe zu ersetzen. Casein, Kleber, Leim sind und werden noch mit mehr oder weniger gutem Erfolge angewandt, theilweise Substanzen,

deren fabrikmässige Darstellung auch erst eine Folge der Entdeckung der künstlichen Farbstoffe war.

Auch in der wissenschaftlichen Welt erregte das Auftreten der Theerfarben das lebhafteste Interesse und rief in Folge dessen eine Thätigkeit hervor, die nicht leicht ihres Gleichen finden dürfte.

Es ist eine feststehende und sich stets wiederholende That- sache, dass eine Erscheinung, wenn sie das chemische Labora- torium, das Feld der Theorie verlässt, um in die Industrie, die Praxis, überzugehen, stets überrascht und in Erstaunen versetzt.

Das Anilin war jedem Chemiker schon vor dem Auftreten der gefärbten Derivate desselben bekannt, sowie auch die Er- scheinung, dass dasselbe durch Behandlung mit Chromsäure oder Unterchlorigersäure sich violet färbt, und doch war es erst der neuesten Zeit vorbehalten, die so einfache bekannte Reaction der Industrie nutzbar zu machen und einen Fabrikationszweig darauf zu begründen, dessen Umsatz bis heute gewiss nach Millionen geschätzt werden muss.

Diese Erscheinung ist auch nach anderer Seite hin interessant, wenn man berücksichtigt, dass schon vor einer langen Reihe von Jahren ein deutscher Chemiker Runge, dessen ausgezeichnete Arbeiten bereits in diesem Buche vielfach Erwähnung geschehen, zuerst die Thatsache veröffentlichte, dass das Anilin mit Chlor- kalk eine violette Farbe gebe, während das Anilinviolet als Han- delsartikel in der neuesten Zeit von England ausging und auch nach dieser Zeit fast ohne Ausnahme der Ruhm der Entdeckungen neuer Farbstoffe des Theers Frankreich und England gebührt, obwohl die Consumption dieser Farben in Deutschland eine sehr bedeutende ist.

Es ist hier nicht der Ort, auf die Ursachen zurückzugehen, welche diesem Umstande zu Grunde liegen, jedenfalls haben aber obige Länder im Allgemeinen vor Deutschland den Vortheil vor- aus, dass die Färbereien und Druckereien daselbst ein höheres Gewicht auf experimentelle Forschungen legen und sich bemühen, den Anforderungen nach wissenschaftlicher Ausbildung Rechnung zu tragen; es findet bei ihnen ein grösseres Ineinandergreifen der Theorie mit der Praxis statt.

Von den aus dem Steinkohlentheer gewonnenen künstlichen Farbstoffen ist bereits am frühern Orte der Pikrinsäure Erwähnung geschehen, einem gelbem Pigmente, welches schon seit längerer Zeit bekannt ist. Epoche machend war aber erst das vor wenigen Jahren von Perkins dargestellte Anilinviolet, welches den Anfang der umfangreichen neuen Farbenindustrie bildete.

Prof. Calvert zu Manchester war es, welcher am 22. November 1854 in der Society of arts in einem Vortrage über die Destillationsproducte der Steinkohlen und deren technische Anwendung, die Aufmerksamkeit der Techniker auf das Anilin lenkte. Er sagte in demselben:

„Da das Kyanol und die Kohlenstickstoffsäure (Pikrinsäure) ebensowohl aus dem Indigo als aus dem Steinkohlentheer erzeugt werden können, so besteht offenbar zwischen der Production dieses Theeres und derjenigen des Indigo's eine grosse Aehnlichkeit und ein chemischer Zusammenhang; es ist mir daher sehr wahrscheinlich, dass diese Producte in wenigen Jahren als Surrogate für Krapp und Indigo angewendet werden dürften.“

Perkins, von diesen Andeutungen Kenntniss nehmend, gelangte sehr bald dahin, das Anilinviolet darzustellen und nahm das erste Patent darauf für England. Er war somit der Erste, welcher die Anilinfarben im Grossen fabrikmässig darstellte.

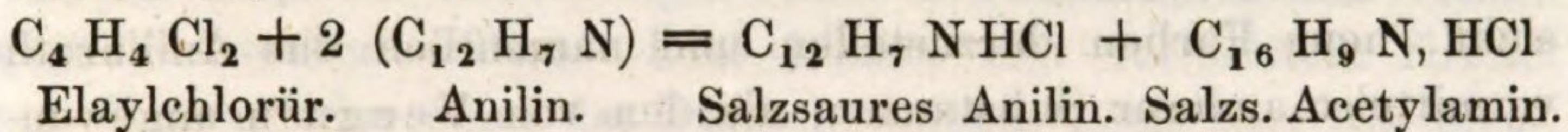
Die Entdeckung Perkins lenkte die Aufmerksamkeit der bedeutendsten Chemiker auf diesen Gegenstand und veranlasste dieselben zu zahllosen Experimenten, um auch andere Farben dieser Materialien der Industrie zugänglich zu machen.

M. Natanson hatte schon im Jahre 1856*), indem er die Einwirkung von Chlorelayl (Oel der holländischen Chemiker) auf Anilin studirte, die Bildung von Anilinroth wahrgenommen.

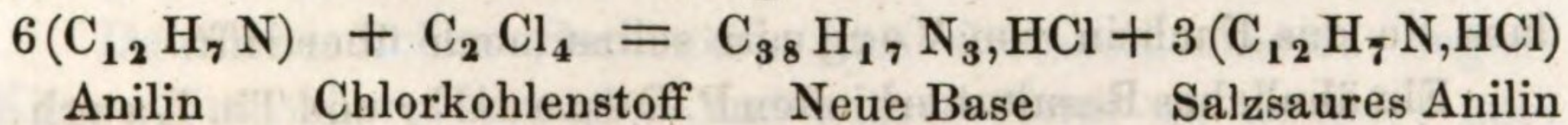
*) Mittheilungen der im Universitätslaboratorium zu Dorpat ausgeführten Versuche. Annalen der Chemie und Pharmacie von Wöhler, Liebig und Kopp, Bd. XCVIII pag. 297.

Er verschloss in einer zugeschmolzenen Glasröhre eine Mischung von Anilin und Chlorelayl und indem er sie auf 200° C. erhitzte, bemerkte er, dass die anfangs ungefärbte Flüssigkeit eine blutrothe, ausserordentlich dunkle Farbe annahm. Als er nach einigen Stunden die Röhre öffnete, fand er, dass eine bemerkenswerthe Menge der Substanz in Wasser löslich sei, während das Anilin und Chlorelayl fast unlöslich darin sind.

In der Lösung fand er salzsaures Anilin und Acetylamin. Indem er die Lösung mit kaustischer Pottasche versetzte, erhielt er ein öliges Präcipitat von gelbbraunem Anilin und Acetylamin, welches aber durch einen Ueberschuss von kaustischer Pottasche rasch wieder verschwand, während die Farbe dunkler wurde, rothe und violette Töne annehmend. Ohne sich Rechnung zu tragen von der färbenden Substanz und den anderen sekundären Produkten, drückte Natanson die Reaktion durch folgende Formel aus:



Hofmann, welcher sich mit diesem Gegenstande viel beschäftigte, gelang es, die Bildung des rothen Anilinfarbstoffes auf eine viel bestimmtere und genauere Weise festzustellen, indem er den zweifach Chlorkohlenstoff auf das Anilin einwirken liess. Er fand aber dabei ausser der rothfärbenden Substanz eine neue Base von der Zusammensetzung $\text{C}_{38}\text{H}_{17}\text{N}_3$, welcher er keinen besonderen Namen gegeben hat, aber ein so grosses Gewicht darauf legte, dass er bei der Erklärung dieses Prozesses nur auf die Base, nicht aber auf das rothe Pigment Rücksicht nahm. Er stellte die Gleichung auf:



Es war somit wohl die Thatsache festgestellt, dass aus dem Anilin ausser einem violetten, auch ein rother Farbstoff dargestellt werden kann, aber diese Methoden waren nicht einfach und billig genug, um sie zu einer praktischen Verwerthung gelangen zu lassen.

Verguin griff die Arbeiten von Hofmann wieder auf und indem er andere, billigere wasserfreie Chlorüre auf Anilin ein-

wirken liess, fand er ein Verfahren zur Darstellung des Anilinroths, des sogenannten Fuchsins, welches nun einer praktischen Anwendung fähig war.

Das Verfahren von Verguin ist genau dasjenige von Hofmann, insofern die Bedingungen der Temperatur und die chemischen Eigenschaften der dargestellten Producte dieselben sind. Er substituirt nur dem zweifach Chlorkohlenstoff das wasserfreie Zinnchlorid.

Das Verfahren von Verguin wurde alsbald von den MM. Renard frères et Franc erworben, für Frankreich patentirt und ausgebeutet.

Es konnte nicht ausbleiben, dass ein Farbstoff, welcher an Schönheit alles bis zu dieser Zeit Dagewesene übertraf und dessen Gewinnung so glänzende Vorthelle in Aussicht stellte, viele Chemiker beschäftigte. Es gab fast kein Farbenlaboratorium, in welchem man nicht mit dem Anilin Versuche anstellte, in der Absicht, neue Farben darzustellen und namentlich das Anilinroth vermittelst anderer Substanzen, als den von Verguin angewendeten, zu gewinnen.

Man fand sehr bald, dass man auf den verschiedensten Wegen zu demselben Ziele gelangen könne, und dass das Verguin'sche Verfahren sich auf die Reaction eines Körpers stützt, welcher einer grossen Gruppe von Substanzen angehört, die alle fähig sind, dieselben Erscheinungen hervorzurufen. So fanden zunächst Gerber-Keller in Mülhausen, indem sie von einem andern Gesichtspunkt, als dem von Hofmann ausgingen, dass man mit einem grossen Theil von Sauerstoffsalzen eine rothe färbende Substanz erhält, welche von einer so bedeutenden Intensität ist, dass sie das Fuchsin von Verguin selbst noch übertrifft.

Ein ähnliches Resultat erhielten P. Depouilly und Th. Lauth, indem sie das Anilin mit Salpetersäure behandelten, sowie Girard und de Laire durch Anwendung von Arsensäure.

Da es sich ergab, dass das Verguin'sche Verfahren nicht so vortheilhafte Resultate darbot, als andere Methoden, namentlich derjenigen von Gerber-Keller, somit Renard frères eine beachtenswerthe Concurrenz geboten wurde, so fanden sich dieselben

veranlasst, die französischen Gerichte zum Schutze ihres Patentes anzurufen. Es gelang ihnen dies nur theilweise, indem sie dem Verfahren von Depouilly, Lauth und Comp. gegenüber im Nachtheil blieben. Dieser Prozess hat indessen einen grossen und günstigen Einfluss auf die ganze Industrie ausgeübt, indem er die Veranlassung zu gründlichen und umfangreichen Studien ausgezeichneter Chemiker wurde, um die Identität der verschiedenen Fabrikate zu entscheiden. Die Folge davon war die Entdeckung einer Menge ganz neuer Farben. Was die theoretischen Aufschlüsse anbelangt, die sich hieraus ergaben, namentlich über die chemische Constitution und den Bildungsprozess der Anilinfarbstoffe, so sind dieselben bis jetzt noch hypothetisch. Es würde daher auch ganz dem Character dieses Buches, welches nur dazu bestimmt ist, praktische Mittheilungen zu machen, widersprechen, wenn die an und für sich werthvollen und interessanten Arbeiten ausgezeichneter Fachmänner hier widergegeben werden sollten. Dies könnte erst für weitere Kreise von Nutzen sein, wenn das Dunkel, welches noch über die theoretischen Forschungen schwebt, beseitigt ist. Es sollen daher in dem Folgenden in übersichtlicher Weise nur diejenigen Farbstoffe einer Besprechung unterzogen werden, welche bis jetzt aus dem Steinkohlentheer gewonnen worden und namentlich eine praktische Bedeutung erlangt haben.

Künstliche Farbstoffe des Steinkohlentheers.

Den künstlichen Farbstoffen des Steinkohlentheers liegen Körper basischer, neutraler und saurer Natur zu Grunde, aus welchen die Gesamtzahl der Farben durch verschiedene Behandlung erhalten wird; diese sind das Anilin, das Chinolin, das Naphtalin, nebst einigen homologen Körpern, und die Carbonsäure, deren genauere Beschreibungen schon a. a. O. vorhergegangen sind.

Von den daraus dargestellten Farben kennt man bis jetzt mit Sicherheit:

- 1) einen gelben Farbstoff, die Pikrinsäure,
 - 2) mehrere violette Farbstoffe,
 - 3) mehrere rothe Farbstoffe,
 - 4) und 5) mehrere blaue und grüne Farbstoffe,
 - 6) braune Farbstoffe,
- deren genauere Beschreibung hier folgen soll.

1) Der gelbe Farbstoff.

Durch die Einwirkung von Salpetersäure auf eine grosse Anzahl organischer Körper bildet sich unter gewissen Bedingungen eine stickstoffhaltige Substanz, welche die Eigenschaft besitzt, eine grosse Affinität zur animalischen Faser zu besitzen, und die Seide und Wolle schön gelb zu färben. Dieses Pigment ist ein von der Wissenschaft genau festgestellter Körper, eine organische Säure, die Pikrinsäure. Sie tritt unter den mannigfaltigsten Namen auf, welche die Verschiedenheit ihrer Darstellung bezeichnen, so unter Andern als Trinitrophenylsäure, Pikrinsalpetersäure, Kohlenstickstoffsäure, Bittersäure, künstliches Indigbitter, Welter's Bitter.

Ihre Zusammensetzung ist $C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$.

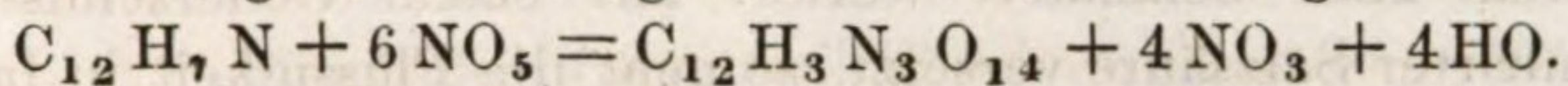
Die Pikrinsäure bildet in reinem Zustande oft zolllange, deutliche Krystalle von hellgelber, stark glänzender Farbe. Dieselbe löst sich leichter in kaltem, als in warmem Wasser; die Lösung besitzt eine viel grössere Intensität, als die Farbe der Krystalle. In Alkohol und Aether löst sie sich mit grosser Leichtigkeit, sowie in grosser Menge in Schwefelsäure. Daher kommt es auch, dass bei ihrer Anwendung in der Wollenfärberei dieselbe stets mit Zusatz von Schwefelsäure und anderen Säuren gefärbt werden muss, da bei Anwendung der Pikrinsäure allein dieselbe in der heissen Flotte sich nicht löst und daher auf der Faser nicht befestigt werden kann. Die Seide wird vorher mit Alaun und Weinstein angebeizt. Die Darstellung der Pikrinsäure kann auf sehr mannigfaltige Weise geschehen und ist zum Theil schon an einer früheren Stelle dieses Buches*), bei dem Steinkohlentheeröl beschrieben worden.

*) Vergl. pag. 128.

Die vortheilhafteste Darstellung der Pikrinsäure dürfte indessen wohl nicht die aus dem Steinkohlentheer, sondern aus dem sogenannten Botanybay-Harz der *Xanthoraea hastilis* (gelbes Harz) sein, da dasselbe nahe die Hälfte seines Gewichtes Pikrinsäure giebt.

So dient auch das von der Benzoësäure befreite Benzoëharz ganz vortheilhaft zur Gewinnung dieses gelben Pigmentes, in gleicher Weise auch der harzige Theil des Perubalsams. Bei allen diesen Substanzen wird Salpetersäure bei höherer Temperatur angewendet. Sehr rein, obwohl in geringerer Menge bildet sich die Pikrinsäure durch so langes Kochen von Indigo mit 10—12 Theilen Salpetersäure von 1,43 specifischem Gewicht, als sich noch rothe Dämpfe entwickeln. Auch das Anilin kann als Material dazu dienen. Wenn man in wasserfreies Anilin tropfenweise rauchende Salpetersäure fallen lässt, so färbt sich die Flüssigkeit sofort sehr schön und intensiv blau, welche Farbe bei Erwärmung jedoch in gelb übergeht. Nach und nach nimmt die Flüssigkeit bei steigender Temperatur alle rothen Farben bis zum dunkelsten Scharlach an und setzt schliesslich blättrige Krystalle von Pikrinsäure ab.

Die Bildung dieser Säure geschieht dabei nach folgender Formel:



Das Anilin ist übrigens ein so werthvoller Körper, dass dessen Verwendung zur fabrikmässigen Gewinnung der Pikrinsäure, bei dem Vorhandensein viel billigerer Substanzen, durchaus nicht vortheilhaft ist.

Einen interessanten Körper, der in der Färberei vielleicht später einmal zur Anwendung gelangen dürfte, erhält man, wenn man eine Auflösung von 2 Theilen Cyankalium in 4 Theilen Wasser mit einer solchen von Pikrinsäure in der Wärme vereinigt. Es bildet sich dabei ein prachtvoll rother Körper in Krystallen, das isopurpursäure Kali, von der Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_4\text{Cy}_5\text{O}_{11}\text{KO}$.

Dieser Farbstoff hat grosse Aehnlichkeit mit dem Murexid, welches aus der Harnsäure dargestellt wird und beschränkte Anwendung als Ersatzmittel der Cochenille gefunden hat. Die Farbe, welche die Pikrinsäure der Seide und Wolle ertheilt, ist zwar

sehr schön und bleibt am Lichte unverändert, wird aber durch wiederholtes Waschen in reinem Wasser geschwächt und leidet noch mehr durch schwach alkalische Flüssigkeiten.

Die Pikrinsäure ist schon 1788 von Haussmann entdeckt worden, somit die älteste bekannte Farbe des Steinkohlentheers.

2) Die violetten Farbstoffe.

Die Zahl der violetten Farbstoffe des Anilins und die Verschiedenheit ihrer Darstellungsmethoden ist eine sehr mannigfaltige. Von den bis jetzt am besten bekannten sind folgende zu erwähnen:

1) Das Indisin (Aniléine, Phénaméine) von Perkins, welches im Allgemeinen durch folgende Reactionen characterisirt ist. Das Violet löst sich mit grüner oder grünlich-blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure auf. Durch Hinzufügung von Wasser wird die violetrothe Nüance wieder hergestellt,*) welche nun weder durch einen grossen Ueberschuss von Ammoniak, noch durch einen Ueberschuss von doppelt-schwefligsaurem Kali entfärbt wird. Wenn man die mit Wasser verdünnte schwefelsaure Lösung oder diejenige, welche mit doppelt-schwefligsaurem Kali behandelt wurde, mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure versetzt, so geht die Flüssigkeit in Indigo-blau über und wird, wenn man sie mit Wasser verdünnt, wieder violetroth. Chlor und Salpetersäure zerstören das Anilinviolet, aber Reductionsmittel, z. B. schwefligsaures Natron, bringen die violette Farbe wieder zum Vorschein.

2) Das Anilinviolet nach Béchamp's Methode, welches bei hoher Temperatur (200° C.) durch Einwirkung gewisser oxydirender Agentien auf Anilin, oder durch Einwirkung der chlorirenden etc. Agentien auf gehörig mit Wasser gemischtes Anilin, sowie durch Einwirkung des Anilins selbst auf Fuchsin bei gewöhnlicher Temperatur erzeugt wird.

Dieses Violet ist in Säuren und im Wasser weniger löslich, als das Fuchsin. Es löst sich mit braunrother Farbe in

*) Unterschied von dem Orseilleviolet, welches unter denselben Umständen roth wird.

concentrirter Schwefelsäure; durch Hinzufügen von Wasser scheidet sich ein Theil der Verbindung unverändert ab und die Flüssigkeit färbt sich violet. Die Auflösung dieser Verbindung in Wasser oder Schwefelsäure entfärbt sich durch Ammoniak, wie das Fuchsin; eine Säure, welche das Ammoniak sättigt, bringt die Farbe wieder zum Vorschein. Versetzt man die saure Auflösung mit doppelt-schwefligsaurem Kali, so wird sie nach und nach entfärbt; Salzsäure bringt die Farbe nicht wieder zum Vorschein und erzeugt keine blaue Färbung. Rauchende Salzsäure liefert mit der Auflösung dieses Violets eine schmutzig-rothgelbe Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser farblos wird.

Die beiden eben angeführten Violets unterscheiden sich daher in ihrem chemischen Verhalten wesentlich, obwohl sie im trocknen krystallisirten Zustande einander sehr gleichen, indem beide einen schönen kupferfarbigen glänzend grünen Reflex besitzen.

3) Der violette Farbstoff, welcher das Anilinroth nach dem Verfahren von Gerber-Keller und Depouilly-Lauth begleitet. Dieses Violet hat weder die Eigenschaften des Perkins'schen Indisins, noch des Violets von Béchamp. Es ist dadurch characterisirt, dass es nicht mit concentrirten Säuren blau wird. Es besitzt eine ganz andere Nüance als das Indisin und zeigt bei seiner Anwendung in der Wollen- und Seidenfärberei weder die Lebhaftigkeit noch die Schönheit desselben. Es hat auch wenig Affinität zu den Mordants und der Faser.

4) Das Anilinviolet, welches man durch Einwirkung von rothem Blutlaugensalz auf Anilin erhält. Dieses Violet nähert sich mehr dem Anilinblau, weil es die Eigenschaft hat, durch Säuren in's Grünliche und durch Alkalien in Blau verwandelt zu werden.

5) Alle die violetten Farbstoffe, welche durch Substitution des Fuchsins erhalten werden, z. B. durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali.

Da die Bildung des violetten Anilin-Farbstoffes auf einem Oxydationsprocesse beruht, so ist es auch erklärlich, dass Körper, wie zweifach chromsaures Kali, salpetersaures Kupferoxyd, Chlor, Jod, rothes Blutlaugensalz, Mangansuperoxyd, über-

mangansaures Kali, Bleisuperoxyd, Chlorkalk, Kupferchlorid hierzu angewendet werden können.

Nicht alle diese Methoden sind aber gleich einfach und zweckmässig; namentlich weichen die quantitative Ausbeute und die Güte der Farbe wesentlich von einander ab. Es sind daher in dem Folgenden nur diejenigen Methoden einer näheren Erörterung unterzogen worden, welche eine wirklich practische Bedeutung erlangt haben.

Bei Behandlung des Anilins mit oxydirenden Agentien, behufs Erzeugung einer bestimmten Farbe, wird nie diese allein gebildet, sondern stets von andern verunreinigenden Stoffen begleitet. So bildet sich neben dem Anilinviolet ein rother und ein brauner, neben dem Anilinroth ein violetter, neben dem Anilinblau ein grüner verunreinigender Farbstoff. Diese unerwünschten Begleiter treten in wechselnden Mengen auf, je nachdem die Temperatur bei dem Processe oder die angewendeten Substanzen selbst ihrer Bildung günstig oder hindernd waren. In den meisten Fällen ist daher die Reinigung der Farbstoffe von den sie begleitenden Producten viel schwieriger, zeitraubender und kostspieliger als die Erzeugung der Farben selbst.

Bei der Gewinnung des Anilinviolets steht die Methode von Perkins, hinsichtlich der Reinheit und Schönheit der Farbe, und der geringen Menge begleitender verunreinigender Farbstoffe obenan, während sich die Methode durch Anwendung des Chlorkalkes als die billigste, hinsichtlich der anzuwendenden Agentien, sowie durch die grösste Ausbeute an violettem Farbstoff empfiehlt, nicht aber gleichzeitig ein in dem Maasse schönes Violet liefert; dasselbe ist von grösseren Mengen des verunreinigenden braunrothen Farbstoffes begleitet.

Die übrigen Methoden geben den eben angeführten mehr oder weniger annähernde Resultate.

Bei der Einwirkung aller dieser oxydirenden Substanzen auf das Anilin, welches im vorliegenden Falle, bei der Erzeugung der violetten Farbstoffe im Allgemeinen auf nassem Wege, also mit einem grossen Ueberschuss von Wasser geschieht, scheidet sich der Farbstoff als ein schwarzes Harz aus, welches im kalten Zustande hart und mehr oder weniger spröde ist, in der Wärme

jedoch schmilzt und klebt, so dass es im letzteren Falle sich an die Wände der Gefässe anlegt. Die Absonderung des gebildeten Farbstoffes von den Flüssigkeiten, den sogenannten Mutterlaugen, ist daher sehr leicht zu bewerkstelligen, nicht aber die Auflösung und Reinigung dieses Harzes selbst, welches alle, auch die verunreinigenden Farbstoffe in sich schliesst. Ist dieses rohe Product, das Harz, in Lösung gebracht und alle fremden Substanzen entfernt, so erhält man schliesslich den gewünschten Farbstoff in concentrirter Lösung, in welcher Form er zum Theil einen verkäuflichen Artikel bildet, auch wird der reine Farbstoff aus obiger Lösung wiederum gefällt und kommt alsdann, wenn der Niederschlag noch feucht ist, als teigförmige Masse, „en pâte,“ oder im trocknen Zustande, „en poudre,“ in den Handel. Ueber die Art und Weise der Reinigung selbst wird das Erforderliche bei Beschreibung der entsprechenden Darstellungs-Methoden angeführt werden.

I. Darstellung des Anilinviolets mit zweifach chromsaurem Kali.

Methode von Perkins.

Perkins beschreibt sein Verfahren selbst folgendermaassen: „Ich nehme eine kalte Auflösung von schwefelsaurem Anilin, schwefelsaurem Toluidin, schwefelsaurem Xylidin, oder schwefelsaurem Cumidin (oder einem Gemisch dieser Salze) und eine Auflösung von zweifach chromsaurem Kali, welche so viel Kali enthält, dass dasselbe die Schwefelsäure des ersteren Salzes in neutrales schwefelsaures Kali verwandeln kann. Diese beiden Auflösungen vermische ich und lasse die Mischung 10—12 Stunden in Ruhe, bis sie sich in ein schwarzes Pulver und eine Auflösung von neutralem schwefelsauren Salz verwandelt hat. Den Niederschlag bringe ich auf ein dichtes Filter und wasche ihn mit Wasser, bis ihm alles neutrale schwefelsaure Salz entzogen ist. Diese erhaltene Substanz trockne ich bei einer Temperatur von 100° C. und lasse sie dann wiederholt mit leichtem Steinkohlentheeröl digeriren, bis sie von einem braunen Körper befreit ist, welchen das Steinkohlentheeröl auszieht. Das Letztere kann man durch jede andere Substanz, welche den braunen Körper auflöst, ersetzen, ohne den Farbstoff aufzu-

lösen. Den Rückstand befreie ich vom Steinkohlentheeröl durch Verdunstung desselben und digerire ihn dann mit Holzgeist, überhaupt mit einer Flüssigkeit, welche den neuen Farbstoff auflösen oder ausziehen kann. Ich trenne hernach den Holzgeist vom Farbstoff durch Verdunstung bei 100° C.

„Um lilas oder purpurroth zu färben, setze ich eine starke Auflösung von Farbstoff (vorzugsweise in Weingeist) einer verdünnten und kochenden Auflösung von Weinsteinsäure oder Oxalsäure zu, lasse das Gemisch erkalten und tauche dann die Seide oder Baumwolle hinein.

„Um die Wolle zu färben, ist es vortheilhaft, sie mit der erwähnten Auflösung und mit Eisenvitriol kochen zu lassen und sie dann zuerst in reinem Wasser, hernach in Seifenwasser zu spülen.“

Was die Darstellung des Violets nach dem Perkins'schen Verfahren anbelangt, so dürfen folgende Umstände nicht unberücksichtigt gelassen werden. Zunächst ist es wichtig, mit verdünnten Lösungen zu arbeiten, da im andern Falle sich leicht und viel Zersetzungsproducte bilden, was namentlich auch der Fall ist, wenn die Wärme in Anwendung gebracht wird; indessen schadet es nichts, wenn die Flüssigkeit, nachdem das chromsaure Kali zugelassen, eine Temperatur bis 30° C. erhält; der Prozess geht rascher von Statten. Bei der Darstellung des schwefelsauren Anilins muss ferner ein Ueberschuss von Schwefelsäure durchaus vermieden werden; die Flüssigkeit, zu welcher das chromsaure Kali zugelassen wird, darf nicht sauer reagiren. Folgende Verhältnisse empfehlen sich erfahrungsmässig als vortheilhaft zur Darstellung des Perkins'schen Violets. In einem passenden Gefässe, wozu auch ein eiserner Kessel dienen kann, werden 1 Pfund Anilin mit $3\frac{1}{2}$ Pfund Wasser gemischt und hierzu 190 Cc. Schwefelsäure von 60° B., welche mit $3\frac{1}{2}$ Pfund Wasser verdünnt worden, hinzugegeben, hierauf noch 22 Pfund Wasser hinzugesetzt und die Flüssigkeit mit einem hölzernen Spatel gut durchgerührt, bis eine vollständige Lösung des schwefelsauren Anilins erfolgt ist. Zu dieser Flüssigkeit wird nun eine kalte Auflösung von zweifach chromsaurem Kali gelassen, welche in 21 Pfund Wasser 780 Grammen krystallisirtes Salz enthält. Die Lösung

des chromsauren Kalis darf nur ganz allmählig und in feinem Strahle dem schwefelsauren Anilin zugesetzt werden, unter fortwährendem Umrühren der Flüssigkeit. Letztere geht in ein dunkles Grün über und scheidet ein schwarzes Pulver ab, welches zum Theil als ein grossblasiger schwarzer Schaum auf der Oberfläche der Flüssigkeit stehen bleibt.

Dieser Niederschlag, den violetten Farbstoff enthaltend, ist sehr voluminös und wird daher nach 12- bis 24stündiger Ruhe der Flüssigkeit auf mehrere Barchent- oder Flanellfilter gebracht, um die Filtration und das Auswaschen zu beschleunigen. Letzteres ist eine sehr langwierige Operation und wird durch Anwendung heissen Wassers wesentlich abgekürzt. Der Niederschlag wird nach vollständigem Auswaschen auf den Filtern gesammelt und in einer grossen Porzellanschale im Wasserbade zur Trockne eingedampft. Dieses trockne Harz, aus den violetten und den begleitenden unreinen Farbstoffen, sowie aus sonstigen harzartigen Substanzen bestehend, wird nun mit concentrirtem Holzgeist extrahirt. Dies geschieht in einer eisernen Kapelle, deren Ableitungsrohr in einen aufsteigenden Kühlapparat mündet, so dass der verflüchtigte Holzgeist stets wieder condensirt in die Kapelle zurückfliessen kann, wodurch eine vollständige Extraction mit möglichst wenig Holzgeist erzielt wird. Die Kapelle befindet sich in einem Wasserbade, welches durch freies Feuer oder Wasserdämpfe auf 65° C. erwärmt wird, wobei der Holzgeist sich verflüchtigt. Nach zweistündiger Behandlung lässt man den Apparat etwas abkühlen und filtrirt hierauf die noch warme intensiv violettrothe holzgeistige Lösung, wobei ein harziger Rückstand bleibt, welcher zum Theil den verunreinigenden Farbstoff enthält. Der holzgeistige Auszug wird nun in einen Destillirapparat im Wasserbade so stark erwärmt, dass der Holzgeist abdestillirt, und zwar bis er ein specif. Gewicht von 0,855 zeigt. Es scheidet sich dabei aus der Lösung des violetten Farbstoffes der rothbraune aus. Die ganze Masse wird nun mit Wasser, unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure von 8 bis 10° B. ausgekocht, wobei der violette Farbstoff mit einem Theile eines schmutzig rothen in Lösung geht; diese Auskochung wird nach dem Filtriren mit Natronlauge neutralisirt. Ein geringerer

Ueberschuss der Letzteren, sowie eine Lösung von Chlornatrium fällen den reinen violetten Farbstoff, welcher von dem in Lösung bleibenden rothen durch Filtration getrennt wird. Nach dem gehörigen Auswaschen mit kaltem Wasser bildet der Niederschlag das Violet en pâte, oder in holzgeistiger oder alkoholischer Lösung den Violetliqueur, getrocknet aber das Violet en poudre. Ausser den genannten Lösungsmitteln kann man auch Essigsäure oder Glycerin vortheilhaft anwenden.

Dieses eben angegebene Verfahren hat den Vortheil vor dem Perkins'schen voraus, dass die feuergefährliche und lästige Anwendung grosser Mengen Steinkohlentheeröls oder Benzols umgangen wird. Eine alleinige Behandlung des Niederschlags, welcher sich durch chromsaures Kali und schwefelsauren Anilin bildet, mit diesen Kohlenwasserstoffen genügt auch noch keineswegs zur vollständigen Reinigung des Anilinvioletts, da wohl der braune Farbstoff gelöst, nicht aber ein anderes das Violet begleitende Harz entfernt wird. Verfäht man daher genau nach dem Verfahren von Perkins, so muss man nach der Behandlung mit Steinkohlennaphta und Verdunstung derselben den Rückstand nun erst mit Wasser oder ganz schwachem Weingeist auskochen, wobei der violette Farbstoff sich auflöst und das begleitende Harz unlöslich bleibt. Diese Behandlung wiederholt man mehrere Male. Beim Erkalten scheidet sich aus der wässrigen Flüssigkeit das Violet als amorphes Pulver aus. Diese Abscheidung wird begünstigt, indem man der wässrigen Flüssigkeit kohlenaures Natron hinzufügt, da das Indisin in einer concentrirten Lösung dieses Salzes ganz unlöslich ist.

Die Ausbeute an reinem violetten Farbstoff ist eine ausserordentlich geringe, obwohl derselbe eine bedeutende Intensität besitzt. Man erhält nicht mehr als 4 bis 5% vom Gewicht des angewendeten Anilins an Violet. Hieraus erklärt sich auch der immer noch sehr hohe Preis des Indisins.

Das Verhalten des Violets zu chemischen Agentien, sowie dasjenige gegen die Faserstoffe ist schon an einem frühern Orte erwähnt worden.

Darstellung des Anilinviolets mit übermangansaurem Kali.

An das Verfahren von Perkins schliesst sich dasjenige von Williams an, welcher genau in derselben Weise wie bei der Behandlung mit zweifach chromsaurem Kali verfährt, nur mit dem Unterschiede, dass er anstatt des letzteren Salzes übermangansaures Kali anwendet. Williams beschreibt sein Verfahren folgendermaassen:

„Ich vermische mit einer Auflösung von schwefelsaurem Anilin (Toluidin, Xylidin oder Cumidin), eine Auflösung von übermangansaurem Kali in äquivalentem Verhältniss; dadurch entsteht ein Niederschlag, der einen blauen, violetten oder purpurrothen Farbstoff enthält, welcher dem bisher durch Einwirkung von zweifach chromsaurem Kali auf das Anilinsalz erhaltenen ähnlich, aber von der im letztern Falle erzeugten braunen Verbindung grösstentheils oder ganz frei ist. Der gefällte Farbstoff wird mit leichtem Steinkohlentheeröl gekocht, um einige Unreinigkeiten auszuziehen und hernach in Alkohol aufgelöst.

Bei der Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Anilinsalz wird nicht nur ein blauer, violetter oder purpurrother Farbstoff gefällt, sondern auch zugleich ein zweiter Farbstoff erzeugt, welcher in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt und die Faserstoffe (insbesondere Seide) carmoisin oder scharlachroth färbt. In gewissen Fällen werden die Zeuge für die Anwendung dieses Farbstoffes gebeizt, um die sich erzeugende Farbe zu modificiren. Zum Drucken wird die Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt und dann mit Eiweiss verdickt.“

Das Verfahren mit übermangansaurem Kali empfiehlt sich bei Weitem als nicht so vortheilhaft, wie dies mit chromsaurem Kali, da es einerseits kostspieliger ist, andererseits aber keine so lebhaften schönen Farben giebt, wie ersteres.

Von viel grösserer Wichtigkeit ist die Anwendung des Chlorkalkes zur Oxydation des Anilins und Darstellung des violetten Farbstoffes, eine Methode, welche jedenfalls die billigste und am leichtesten auszuführende ist.

Depouilly und Lauth in Clichy bei Paris liessen sich am 27. Juni 1860 die Methode der Darstellung des Anilinviolets mittelst Chlorkalkes für Frankreich patentiren und beschreiben dieselbe folgendermaassen:

Anilinviolet mittelst Chlorkalkes.

„Um den violetten Farbstoff zu erhalten, behandeln wir eine Auflösung von einem Anilinsalz mit einer Auflösung von Chlorkalk; die ersten Tropfen der Chlorkalklösung veranlassen eine violette Färbung und wenn man fortfährt, von diesem Reagens zuzusetzen, so bildet sich ein dunkelvioletter Niederschlag, welcher unsern Farbstoff fast in reinem Zustande darstellt.

Man sammelt ihn auf einem Filter, wäscht ihn mit schwach gesäuertem Wasser und wenn das Waschwasser farblos bleibt, lässt man abtropfen.

Hernach behandelt man ihn mit einer concentrirten Säure, z. B. Schwefelsäure, und nachdem die Auflösung bewerkstelligt ist, fällt man das Product durch eine Menge Wasser.

Das erhaltene Product ist alsdann hinreichend rein, um in den Handel gebracht werden zu können. Für die Zwecke der Färberei und Druckerei kann man es in Alkohol, Säuren oder Wasser auflösen. Dieses Verfahren besitzt vor demjenigen mit chromsaurem Kali den grossen Vortheil, dass in das Product nicht eine Menge fremdartiger Substanzen (Harze, Chromoxydsalze etc.) eingeführt werden, welche das Ausziehen des Anilinviolets sehr schwierig oder kostspielig machen.“

Die grösste Schwierigkeit bei der Gewinnung des Anilinviolets mittelst chromsaurem Kali's liegt in der Schwerlöslichkeit des ersten ausgeschiedenen unreinen Niederschlags, welcher eine Menge Chromoxydsalze und fremde Harze enthält, die sich nur sehr schwierig in Lösung bringen lassen. Bei der Behandlung eines Anilinsalzes mit einer Auflösung von Chlorkalk erhält man hingegen einen sehr leicht löslichen amorphen Niederschlag, dessen Reinigung eine leicht und schnell auszuführende Operation ist. Diese Methode gewährt aber nur dann einen Vorzug vor

der mit chromsaurem Kali, wenn noch mit verdünnteren Lösungen als in jenem Falle gearbeitet wird, da sonst die energische Oxydation des Chlors viel leichter und viel mehr Zersetzungsproducte erzeugen kann, als dies bei jenem Salze der Fall ist. Es wird alsdann ein schmutzigrother Farbstoff auf Kosten des violetten gebildet. Zur Darstellung des Violets mit Chlorkalk wird in folgender Weise verfahren: In einem grossen Gefässe von Steinzeug werden 500 Cc. gleich ca. 1 Pfund Anilin mit 10 Pfund Wasser vermischt und hierzu 500 Grm. käufliche Salzsäure gegeben; die gesammte Flüssigkeit wird hierauf tüchtig mit einem hölzernen Spatel durchgerührt, bis eine gleichmässige und vollständige Lösung des salzsauren Anilins erfolgt, wobei jede Anwendung von Wärme zu vermeiden ist. Ein zweites Steinzeuggefäss von entsprechender Grösse, welches sich über dem vorigen Topfe befindet, enthält eine Auflösung von 44 Pfund Chlorkalk in einer Stärke von 1° Baumé. Ein gläsernes heberartiges Rohr mit ausgezogener Spitze, welches sich in dem oberen Topf befindet, mündet in den unteren und kann nach Belieben durch ein Cautschukrohr mit Quetschhahn geöffnet oder geschlossen werden. Man lässt nun die Chlorkalklösung nach und nach in einem feinen Strahle zu der Auflösung von salzsaurem Anilin fliessen, indem man ununterbrochen letztere Flüssigkeit tüchtig durchrührt. Der Zufluss der Chlorkalklösung muss dabei so regulirt werden, dass die Operation in ungefähr einer Stunde beendigt ist.

In dem Maasse, als der Chlorkalk mit dem salzsauren Anilin in Berührung kommt, wechseln die Farbentöne der Flüssigkeit. Die anfänglich blaue Färbung geht allmählig in ein intensives Violetroth über, unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers, welches im compacten Zustande eine harzartige Masse bildet. Die Ausscheidung dieses Körpers, welcher den violetten Farbstoff enthält, geht nur allmählig vor sich, weshalb nach vollständigem Zusatz des Chlorkalkes die Flüssigkeit 12 Stunden der Ruhe überlassen bleiben muss. Man sammelt den Niederschlag alsdann auf einem Barchentfilter und wäscht ihn vollständig mit kaltem Wasser aus, zuletzt unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure. Der Niederschlag auf dem Filter wird nun in einem eisernen oder kupfernen Kessel mit Wasser über freiem

Feuer, unter fortwährendem Umrühren oder mit Dampf so lange ausgekocht, bis er erschöpft ist, zuletzt unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure. Dabei geht der violette Farbstoff mit einem Theile eines schmutzigrothen in Lösung. Die Auskochen werden filtrirt. Das Filtrat lässt man bis auf 20° C. erkalten, wobei sich ein schwarzer amorpher Niederschlag bildet, der den grössten Theil des Violets enthält und nochmals ausgekocht und filtrirt wird. Das obige Filtrat aber, noch einen Theil des violetten, sowie des rothen Farbstoffes enthaltend, wird mit einer Lösung von Kochsalz oder kohlensauren Natrons versetzt und dadurch das Violet gefällt. Dasselbe geschieht mit der Lösung des bis 20° C. ausgeschiedenen Violets. Der gefällte Farbstoff wird auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen. Er kann nun zum Färben benutzt werden.

Die Reinigung des Niederschlages kann auch dadurch bewerkstelligt werden, dass man denselben mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und das Violet durch Verdünnung mit Wasser fällt, sowie auch durch Anwendung des Reinigungsverfahrens mittelst Holzgeist, wie es bei dem Perkins'schen Violet bereits angeführt wurde.

Dieses Verfahren kann auch durch Anwendung anderer Verhältnisse modificirt werden, indem man z. B. auf 1 Pfd. Anilin 400 Cc. Salzsäure und 3000 Cc. Wasser nimmt, zu dieser Mischung aber 3000 Grm. Chlorkalklösung von 7° Baumé mit 3000 Cc. Wasser verdünnt zufließen lässt.

Das nach diesem Verfahren dargestellte Anilinviolet unterscheidet sich von dem Violet mittelst chromsauren Kali's, wenn auch nicht durch eine geringere Reinheit, so doch durch die Nüance. Während nämlich letzteres sich mehr dem Blau nähert, also ein eigentliches Pencée giebt, hat ersteres mehr rothe Töne, dem Lila entsprechend. Es ist demnach bei der Darstellung des Violets nicht allein die Einfachheit und Billigkeit hinsichtlich der Wahl der Methode maassgebend, sondern auch das Bedürfniss der Consumenten nach einer bestimmten Nüance. Ein Violet, welches den Uebergang zwischen Lila und Pencée bildet, erhält man durch Anwendung obiger Methode, unter Zusatz von kleinen

Quantitäten Jodkaliums zu der Lösung des salzsauren Anilins und nachheriger Behandlung mit Chlorkalk.

Anstatt des Chlorkalks lässt Smith das Chlor selbst in wässriger Lösung auf das Anilin wirken und erzeugt dadurch einen violetten Farbstoff.

Das Verfahren ist ziemlich dasselbe, nur mit dem Unterschiede, dass die Verhältnisse variiren und dass namentlich die Reinigungsmethode eine abweichende ist.

Man fügt zu einer gesättigten Lösung eines Anilinsalzes eine Lösung von Chlor in Wasser, die etwa halb so stark ist, als eine gesättigte Lösung.*) Man nimmt 1 bis 3 Aeq. Chlor auf 1 Aeq. der Basen, je nach der verlangten Nuance; eine grössere Menge Chlor bringt nämlich im Allgemeinen eine röthere Nuance hervor. Wenn die Mischung 12 Stunden lang gestanden hat, hat sich ein schwarzer Niederschlag gebildet, den man auf einem Filter sammelt, mit Wasser wäscht und sodann auf folgende Art reinigt: Man vermischt denselben innig mit einer kaustischen Natronlösung, die etwa 5 Procent Natron enthält. Nach Verlauf von 2 Stunden filtrirt man die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit ab und wäscht den Rückstand mit Wasser, bis dasselbe ganz farblos abläuft. Der Rückstand wird sodann mit Wasser gekocht, bis der Farbstoff ausgezogen ist, worauf man ihn heiss filtrirt und der Lösung etwas Chlorcalcium hinzufügt, wodurch der Farbstoff abgeschieden wird. Man sammelt denselben auf einem Filter und wäscht ihn mit kaltem Wasser, bis dasselbe anfängt violet zu werden. Der nun reine Farbstoff wird getrocknet oder in Holzgeist aufgelöst, worauf er zum Färben und Drucken in gleicher Weise, wie der durch chromsaure oder mangansaure Salze aus Anilin erzeugte Purpur benutzt werden kann. Er hat eine ähnliche Farbe und dieselben Eigenschaften wie dieser, ist aber theurer.

*) Die Chlorklösung macht man am besten dadurch, dass man in Wasser etwa 2 Procent Glaubersalz auflöst und diese Lösung mit Chlorgas sättigt, worauf sich zweifach schwefelsaures Natron, Kochsalz und unterchlorige Säure bilden; letztere wirkt in ähnlicher Weise wie freies Chlor.

Darstellung des Anilinvioletts durch Blutlaugensalz.

Rich. Smith schlägt auch noch ein anderes Verfahren zur Darstellung des Anilinvioletts ein.

Man vermischt eine Lösung von schwefelsaurem oder salzsaurem Anilin, Toluidin, Xylidin oder Cumidin in 10 Theilen Wasser in äquivalentem Verhältniss mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz in 10 Theilen Wasser. Diese Mischung wird eine halbe Stunde lang gekocht, wobei sich Blausäure entwickelt. Man lässt sie nachher 24 bis 48 Stunden lang stehen, wobei ein Niederschlag sich bildet, welcher aus einem purpurnen Farbstoff, einer braunen Substanz und Berlinerblau besteht, während in der Flüssigkeit gelbes Blutlaugensalz enthalten ist. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und bei 100° C. getrocknet. Die braune Substanz wird dann durch Naphta oder Steinöl ausgezogen, der Rückstand wieder getrocknet und mit Holzgeist behandelt, welcher den Farbstoff auszieht, der durch Verdunsten daraus im festen Zustande erhalten werden kann. Dieser Farbstoff wird in derselben Weise benutzt, wie derjenige, den man aus Anilin durch Einwirkung von Chromsäure etc. erzeugt.

Harmalin oder Anilinviolet durch Mangansuperoxyd.

Methode von Kay.

Man vermischt 50 Theile Anilin mit 40 Theilen Schwefelsäure von 1,85 specif. Gewicht, welche mit 1400 Theilen Wasser verdünnt worden ist. Der so erhaltenen sauren Lösung von schwefelsaurem Anilin setzt man 200 Theile Mangansuperoxyd zu, erhitzt das Ganze auf 100° C. und rührt es so lange um, bis kein Niederschlag mehr entsteht.

Das flüssige Product, welches Farbstoff in Lösung enthält, wird von dem Niederschlag durch Filtriren getrennt; Letzterer wird dann mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, um allen in demselben enthaltenen Farbstoff aufzulösen, wonach man die Lösung filtrirt. Beide Lösungen werden nun vermischt und mit Ammoniak in hinreichender Menge versetzt, um alle in demselben enthaltene Säure zu neutralisiren, wodurch der Farbstoff nebst

der entsprechenden Manganverbindung gefällt wird. Letzterer Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet; nach dem Trocknen digerirt man ihn mit Alkohol oder Holzgeist, oder einem Gemisch beider, um den Farbstoff auszuziehen; der in dieser Lösung enthaltene Farbstoff ist das sogenannte Harmalin.

Anilinviolet durch salpetersaures Kupferoxyd.

Verfahren von R. H. Gratrix in Salford.

Um purpurne Farbstoffe zu erzeugen, fügt man 3 Theile salpetersaures Kupferoxyd, wie es im Handel vorkommt, zu 4 Theilen Wasser, rührt gut um und setzt dann nach und nach 1 Theil Anilin hinzu, indem man ebenfalls während des Zusatzes und nach demselben umrührt. Nachdem die Mischung 24 Stunden lang gestanden hat, wird sie filtrirt und das Filtrat sodann etwa 2 Stunden lang gekocht. Man bringt sie darauf wieder auf ein Filter und wäscht die Masse auf demselben so lange mit Wasser aus, als dasselbe noch eine reine Purpurfarbe zeigt. Durch Anwendung von heissem Wasser oder Zusatz von Weinsteinsäure kann die Ausziehung des Farbstoffes beschleunigt werden. Man kann den so ausgezogenen Farbstoff entweder direct zum Färben oder Drucken benutzen, oder ihn durch bekannte Mittel niederschlagen und nachher in Alkohol oder Essigsäure auflösen.

Anilinviolet durch Kupferchlorid.

Verfahren von Dale und Caro.

Zur Darstellung desselben erhitzt man 1 Aequivalent eines neutralen Anilinsalzes (schwefelsaures, chlorwasserstoffsäures oder essigsäures etc. Anilin) mit 6 Aequivalenten Kupferchlorid, welches in einem dreissigmal so grossem Gewichte Wassers aufgelöst ist, als das des angewandten Anilins beträgt, und kocht die Mischung. Es entsteht hierdurch ein schwarzer oder dunkelvioletter Niederschlag, welcher den Farbstoff enthält. Man filtrirt und wäscht mit einer schwachen Lösung von kaustischem oder kohlen-saurem Alkali so lange aus, bis alles lösliche Chlorid entfernt ist. Durch Kochen mit Wasser geht der Farbstoff in

Lösung, der dann durch ein kaustisches oder kohlen-saures Alkali gefällt, in Holzgeist gelöst und verwendet werden kann.

Beim Kochen mit Wasser bleibt ein Theil des dunklen Niederschlags ungelöst; man trocknet denselben bei 100° C. und zieht ihn mit Holzgeist von 0,95 spec. Gewicht aus. Man destillirt den Holzgeist wieder ab, schlägt den Farbstoff, wie vorher angegeben, nieder und behandelt ihn wieder in der beschriebenen Weise.

Anilinviolet oder Violin und Purpurin durch Bleisuperoxyd.

Verfahren von David Price.

Violin. — Um Dunkelpurpurroth zu erhalten, nimmt man 1 Aequivalent Anilin, 2 Aequivalent Schwefelsäure von 1,850 spec. Gewicht, setzt eine geeignete Menge Wasser, beiläufig 20 Theile auf 1 Theil Anilin zu, erhitzt das Gemisch auf nahe 100° C. und giebt ihm dann 1 Aeq. Bleisuperoxyd zu. Hierauf kocht man das Gemisch einige Zeit und filtrirt es noch heiss. Das Filtrat ist dunkelpurpurroth und enthält den Farbstoff nebst harziger Substanz und unzersetzt gebliebenem schwefelsauren Anilin. Um aus dieser Lösung den reinen Farbstoff zu erhalten, versetzt man sie mit einem Ueberschuss von Aetznatron und unterzieht sie der Destillation, bis sämmtliches oder beinahe alles darin enthaltene Anilin übergegangen ist. Der Inhalt der Blase wird dann filtrirt; den auf dem Filter gebliebenen Rückstand wäscht man schwach mit Wasser und lässt ihn dann abtropfen. Um diesen Niederschlag, welcher aus unreinem Farbstoff besteht, zu reinigen, kocht man ihn mit Wasser, welches schwach mit Weinsteinsäure angesäuert ist, bis kein Farbstoff mehr aufgelöst wird, wobei der grösste Theil der Unreinigkeiten unaufgelöst bleibt; dann sondert man diese Unreinigkeiten durch Filtriren ab und kocht das Filtrat auf ein kleines Volum ein. Während des Abdampfens scheidet sich nochmals harzige Substanz aus. Die Flüssigkeit wird dann filtrirt und kann nun zum Färben verwendet werden.

Purpurin. — Um diesen Farbstoff darzustellen, nimmt man 2 Aequivalente Anilin, 2 Aequivalente Schwefelsäure von 1,850

specif. Gewicht, löst sie in beiläufig 20 Theilen Wasser auf, erhitzt die Lösung zum Kochen und setzt ihr dann 1 Aequivalent Bleisuperoxyd zu. Das Gemisch wird nun 1 bis 2 Stunden gekocht. Hernach filtrirt man die purpurfarbige Lösung während sie noch heiss ist und lässt sie dann erkalten. Hierbei sondert sich ein Theil des Farbstoffs in Flocken ab; diesen Niederschlag sammelt man, wäscht ihn schwach mit Wasser und lässt ihn abtropfen; dann kocht man ihn mit Wasser, welches schwach mit Weinsteinsäure angesäuert ist und vollendet die Reinigung, wie dies vorher bei dem Violin beschrieben wurde. — Die von dem erwähnten flockigen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit macht man durch Zusatz von Aetznatron alkalisch und destillirt sie, bis das darin enthaltene (unzersetzt gebliebene) Anilin übergegangen ist. Den Rückstand in der Blase sammelt man auf einem Filter und behandelt ihn in der für das Violin beschriebenen Weise.

3. Die rothen Farbstoffe.

Die violetten Farbstoffe des Anilins haben namentlich aus dem Grunde einen hohen Werth für die Färberei und Druckerei, weil sie zuerst die bisher unerreichbare Aufgabe der Darstellung eines ächten Violets lösten. Die Lebhaftigkeit der Farbentöne ist indessen nicht so bedeutend, wenigstens nicht grösser, als die mancher schon vorher zur Anwendung gelangter unächter Pigmente. Die rothen Farbstoffe des Anilins können nicht auf dieselbe Solidität, wie die violetten, Anspruch machen. Der Grund, weshalb man ihnen den Vorzug vor der Cochenille giebt, liegt in der Leichtigkeit ihrer Behandlung und vor Allem in der Schönheit und Lebhaftigkeit ihrer Farben, welche ihnen einen hohen Werth verleihen. In der gesammten Färberei ist, mit Ausnahme der neuerdings entdeckten blauen Farbstoffe des Anilins und Chinolins, kein Farbstoff dem Anilinroth an die Seite zu stellen, der hinsichtlich der Lebhaftigkeit, Intensität und Reinheit der Farbe mit ihm sich vergleichen liesse. Chevreul sagt über das Anilinroth: „Das Fuchsin färbt die Seide in einem Violetroth, welches man als den Typus des Rosenroths betrachten kann.“

Bevor man das Fuchsin kannte, lieferte der Safflor auf Seide das schönste Rosenroth, welches aber weniger violett ist, als das mit Fuchsin erzeugte eigentliche Rosenroth. Hinsichtlich der Lebhaftigkeit und Intensität verhält sich das Cochenille-Rosenroth zum Safflor-Rosenroth beiläufig wie letzteres zum Fuchsin-Rosenroth.

Das Fuchsin lässt sich nicht für solche Seide anwenden, welche zur Anfertigung von Stoffen für Tapeten, Vorhänge und Möbel bestimmt sind, denn das Fuchsin hat zwar die Lebhaftigkeit der Rose, aber auch deren Unbeständigkeit. Man braucht die mit Fuchsin gefärbte Seide nur vier Stunden lang dem Sonnenlicht auszusetzen, damit sie weinroth, hernach rothgelb werde.

Wenngleich aber auch das Anilinroth keine sehr grosse Solidität besitzt, so ist es doch nicht weniger unächt, als die bisher angewendeten entsprechenden Farben.

Die rothen Farbstoffe des Anilins sind bei Weitem die wichtigsten unter sämmtlichen, die aus dieser Base gewonnen werden können, nicht allein ihrer Billigkeit wegen, sondern auch weil es in der neuesten Zeit gelungen ist, verschiedene nüancirte rothe Töne zu erzeugen, namentlich aber das Roth selbst in einen violetten, sowie auch einen blauen Farbstoff überzuführen. In gleicher Weise ist es der Färberei gelungen, durch Anwendung entsprechender Beizen das Anilinroth auf der Faser in Violet überzuführen und somit das viel kostspieligere Anilinviolet in vielen Fällen zu ersetzen.

Die Darstellung der rothen Anilinfarbstoffe tritt daher bei dieser Fabrikation vorzugsweise in den Vordergrund, und es erklärt sich auch daraus die bedeutende Menge vorliegender Arbeiten über diese Körper und die Mannigfaltigkeit ihrer Darstellungsmethoden.

Bei den einleitenden Bemerkungen dieses Kapitels ist in kurzen Umrissen ein historischer Ueberblick, namentlich über die rothen Anilinfarbstoffe gegeben worden, wobei mehrere Gruppen derselben unterschieden wurden.

Obgleich die Wissenschaft die chemische Constitution der verschiedenen Anilinroth nicht endgültig nachgewiesen, so ist doch mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass dieselben

auf verschiedene Weise dargestellt in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht identisch sind oder zum Wenigsten doch, nach Bolley's Untersuchungen, theilweise zwar gleiche Zusammensetzung haben, dass aber die Verschiedenheit der Farbe auf physikalische Ursachen zurückzuführen ist. — Sie bilden isomere Modificationen desselben Körpers.

So betrachten auch Persoz, de Luynes und Salvétat die verschiedenen Anilinroth als identisch, indem sie annehmen, dass das Anilin, wenn es sich in Anilinroth umwandelt, nur eine molekulare Umwandlung erleidet, dass also die Zusammensetzung des Anilinroths, die des Anilins selbst sei. Indessen treten dieser Anschauung so viel Thatsachen entgegen, dass die Richtigkeit dieser Annahme keineswegs als festgestellt zu betrachten ist.

Man kann nach dem jetzigen Standpunkte der Fabrikation drei Gruppen rother Farbstoffe unterscheiden, deren Bildungsprocess und zum Theil deren Eigenschaften von einander abweichen und zwar:

1. Das Fuchsin, 2. das Azalein oder Rosein und 3. das Anilein.

1. Das Fuchsin,

wird erhalten durch Einwirkung sauerstofffreier Agentien auf wasserfreies Anilin. Die Fuchsine sind gechlorte Stoffe in denen aber das Chlor durch Sauerstoff mittelst Behandeln mit sauerstoffhaltigen Körpern deplacirt werden kann.

2. Das Azalein oder Rosein,

wird durch Einwirkung sauerstoffhaltiger oder oxydirender Körper auf wasserfreies oder wasserhaltiges Anilin erhalten. Die Azaleine sind also Oxydationsproducte des Anilins.

Während die Anilinviolet im Allgemeinen aus wässrigen Lösungen, also bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Wasser erhalten werden, bildet sich im Gegentheil das Anilinroth meistens entweder bei vollständiger Abwesenheit des Wassers

oder bei Gegenwart einer geringen Menge Constitutionswassers, indessen auch zuweilen bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Wasser.

3. Das Anilein,

eine Nitroverbindung, ein nitrirtes Derivat von Anilin.

Die Fuchsine bilden sich, indem man auf wasserfreies Anilin einwirken lässt: a) Die einfachen Halogene, Chlor, Brom, Jod etc. b) die metallischen und wasserfreien Chlorüre, Bromüre, Jodüre, Fluorüre. c) Die wasserfreien und nicht sauerstoffhaltigen organischen Chlorüre, Bromüre, Jodüre, wie Jodoform, einfach und zweifach Chlorkohlenstoff, Elaylchlorür etc. Als Typus dieser Gruppe ist das Fuchsin von Renard, Franc u. Comp. mittelst wasserfreien Zinnchlorids zu betrachten.

Zu den Azaleinen sind alle die rothen Farbstoffe zu rechnen, welche nach einer andern, als der oben angeführten Methode dargestellt werden, mit Ausnahme der zur Anileinbildung dienenden. Der Typus dieser Gruppe ist das Rosein von Gerber-Keller, erhalten durch Einwirkung von salpetersaurem Quecksilberoxydul auf Anilin.

Zu den Anileinen gehört das Anilinroth von Lauth und Depouilly, erhalten durch Behandeln von Anilin mit Salpetersäure etc.

Das Fuchsin.

Der erste Körper dieser Art wurde, abgesehen von den vorerst nicht zur Anwendung gelangten Verfahren von Hofmann und Natanson, von Verguin dargestellt und durch Renard und Franc in den Handel gebracht. Die Patentbeschreibung derselben für Frankreich lautet im Auszuge: „Um das Fuchsin zu erhalten, erhitzen wir ein Gemisch von Anilin und wasserfreiem Zinnchlorid zum Sieden und unterhalten das Sieden 15 bis 20 Minuten lang. Die Mischung, welche Anfangs eine gelbliche Farbe hat, färbt sich dann röthlich und wird endlich sehr schön roth (in dünnen Schichten betrachtet, denn im Wasser erscheint sie schwarz). Die Mischung ist flüssig, so lange sie heiss ist, wird

aber nach dem Erkalten klebrig oder gallertartig. In ihr sind dem Farbstoff verschiedene Unreinigkeiten beigemischt; um ihn von denselben zu befreien, wird die Masse in Wasser gekocht und hernach filtrirt; die filtrirte Flüssigkeit bildet in heissem Zustande eine Auflösung des Farbstoffs, welcher sich aus ihr beim Erkalten niederschlägt. Um den Farbstoff vollständig abzusondern, benutzt man seine Unauflöslichkeit in gewissen Salzlösungen (salzsauren, weinsteinsauren oder essigsauren Alkalien, oder alkalischen Erden, phosphorsauren oder pyrophosphorsauren Alkalien, oder Quecksilbersublimat) und setzt der Flüssigkeit ein geeignetes Salz im festen Zustande zu. Das Salz wird sich in der Flüssigkeit auflösen und sämmtlicher Farbstoff gefällt werden, so dass man ihn dann durch Filtriren oder Decantiren sammeln kann.

Anstatt mit Zinnchlorid könnte man das Anilin zur Gewinnung des Farbstoffes auch mit Quecksilberchlorid, Eisenchlorid oder Kupferchlorid behandeln.“

Nach der Veröffentlichung des Verguin'schen Verfahrens und des Renard'schen Patentes griffen Monet und Dury die Methode von Hofmann, den zweifach Chlorkohlenstoff auf Anilin einwirken zu lassen, wieder auf und fanden ein Verfahren zur Darstellung des Fuchsins auf diesem Wege im Grossen. Nach ihnen sind die geeignetsten Verhältnisse zur Gewinnung des Fuchsins:

1 Theil zweifach Chlorkohlenstoff auf 4 Theile Anilin, beide Körper in wasserfreiem Zustande. 1 Kilogramm von diesem Gemisch wurde in einen Kolben gebracht, welcher aus dickem und mit Blei plattirtem Kupfer bestand; derselbe war mit einem Sicherheitsventil versehen, welches sich bei einem Druck von 6 Atmosphären öffnete. Man erhitzt im Oelbade auf 116 bis 118° C., bei dieser Temperatur beginnt die Reaction und man hat den Maximumdruck im Behälter. Wenn man dafür gesorgt, die Temperatur des Oelbades langsam zu erhöhen und 118° C.; nicht zu überschreiten, so spielt das Sicherheitsventil nicht oder lässt kaum einige schwache Dämpfe entweichen; einige Minuten später hört der Druck ganz auf, das Gewicht am Hebel

des Sicherheitsventils kann weggenommen werden, ohne dass Dämpfe entweichen. Um die Umwandlung vollends zu bewerkstelligen, erhöht man die Temperatur des Oelbades einige Minuten lang auf 170 bis 180° C.

Wenn man sehr im Grossen arbeitet, kann man das (übrigens nicht kostspielige) Oelbad durch einen Dampfstrom von 118 bis 120° C. ersetzen und die Operation über freiem Feuer oder mittelst überhitzten Dampfes beenden; den kupfernen Kolben kann man dabei durch einen schmiedeeisernen mit Blei ausgefütterten Kessel ersetzen. Der Maximumdruck bei dem beschriebenen Verfahren ist nicht höher als derjenige in unsern Locomotiv-Kesseln.

Bevor der Kolben erkaltet ist, nimmt man den syrupartigen Inhalt heraus, welcher beim Erkalten zu einer festen Masse geräth, die durch das geringste Erwärmen weich wird. Im durchgehenden Lichte betrachtet, erscheint dieser Körper roth, in Masse ist er schwarz.

Das rohe Roth, mit einer grossen Menge kochenden Wassers behandelt, giebt die prachtvolle carmoisinrothe Lösung, deren Hofmann erwähnt. Diese Flüssigkeit kann direct zum Färben benutzt werden.

Es sind mehrere Digestionen mit viel kochendem Wasser erforderlich, um dem Rohmaterial allen seinen Farbstoff zu entziehen; es empfiehlt sich jedoch, die erste Lösung mit nur sehr wenig Wasser (dem fünf- bis sechsfachen Gewicht der rohen Roths) zu machen und sie wegzugiessen, denn sie ist weniger schön als die folgenden; sie enthält fast alles bei der Reaction entstandene chlorwasserstoffsäure Anilin.

Wenn die Operation gehörig durchgeführt wurde, löst das kochende Wasser fast Alles auf, es bleibt nur ein geringer Rückstand, welcher freie Kohle zu enthalten scheint. Die wässrige Lösung enthält ausser dem rothen Farbstoff auch die von Hofmann entdeckte Base. Da dieselbe im käuflichen Benzin löslich ist, so lässt sie sich leicht absondern. Wenn man die carmoisinrothe, wässrige Lösung stark eindampft und in der Kälte eine kleine Menge neutrales weinsaures Kali zusetzt, so wird der Farb-

stoff gefällt, wobei er einen Theil der weissen Base mit sich reisst; der Niederschlag wird mit sehr wenig kaltem Wasser gewaschen, hernach in sehr gelinder Wärme getrocknet. Eine oder zwei Digestionen in Benzin scheiden den fremdartigen Körper ab.

Man kann den feuchten Niederschlag auch mit concentrirtem Ammoniak behandeln, welches nur das Roth auflöst. Wenn man die farblose Lösung hernach kochen lässt, so erscheint die rothe Farbe in ihrer ganzen Stärke wieder, nachdem alles Ammoniak ausgetrieben ist.

Die wässrige Lösung des rothen Farbstoffs ertheilt den Geweben prachtvolle Farben, welche vollkommen mit denjenigen übereinstimmen, die man mit einem von weinrothem Farbstoff gereinigten Fuchsin erhält.

Aus Vorstehendem ersieht man, dass sich Hofmann's Verfahren sehr wohl im Grossen zur Darstellung des Anilinroths anwenden lässt.

Was die Fuchsine im Allgemeinen anbelangt, so dürfte die Darstellung derselben mit Rücksicht auf andere Methoden und Producte, wie die der Azaleine, wohl mehr und mehr in den Hintergrund treten. Zunächst sind dazu Körper erforderlich, wie das wasserfreie Zinnchlorid und der zweifach Chlorkohlenstoff, deren fabrikmässige Darstellung schon an und für sich viele Uebelstände, wie Schädlichkeit, Kostspieligkeit und Feuergefährlichkeit mit sich führt. Der Prozess der Fuchsinbereitung bringt es aber ausserdem mit sich, dass bei der Behandlung mit wasserfreiem Zinnchlorid die Verbindung reducirt wird und das gebildete Fuchsin, eine schwarze, theerartige Masse, die gesammte Menge des Zinns in sich schliesst, deren Trennung, wenn das rohe Fuchsin einen Handelsartikel bildet, fast unmöglich ist. Dieser Umstand führt den Uebelstand mit sich, dass der Consument in seinem Präparat nicht reinen Farbstoff besitzt, sondern in hohen Prozenten einen fremden nicht färbenden Körper beigemischt erhält, der zwar nicht schadet, jedoch absichtliche Verfälschungen des Präparats ermöglicht.

Abgesehen aber von der geringen Intensität des Fuchsins,

den andern rothen Farbstoffen des Anilins gegenüber, ist die Darstellung desselben eine schwierige und gefährliche Operation.

Sie geschieht zweckmässig in einer gläsernen tubulirten Retorte, welche sich in einem Sandbade befindet, mit Vorlage. Man wendet am besten nicht zu grosse Retorten an, etwa von 2 Quart Inhalt. 2 Pfund oder 1000 Cubikcentimeter Anilin werden in die Retorte gegeben und diesen nach und nach sehr vorsichtig 250 Grm. wasserfreies Zinnchlorid (*Spiritus fumans Libavii*) hinzugesetzt. Es muss dies mit der grössten Vorsicht geschehen, da bei jedesmaligem Zusatz des Zinnchlorids eine lebhafte Wärmeentwicklung stattfindet, unter gleichzeitiger Entbindung reichlicher und gefährlicher Dämpfe. Es ist nicht nöthig, das Anilin erst zum Sieden zu bringen und dann das Zinnchlorid zuzusetzen, da die Mischung ebensowohl in der Kälte erfolgen kann. Schon bei gelinder Wärme des Sandbades fängt die Mischung in der Retorte zu kochen an, aber erst bei steigender Temperatur tritt eine allmälige Röthung ein, bis sich endlich eine intensiv rothe, theerartige Masse bildet. Man hat darauf zu achten, dass der *Spiritus fumans Libavii* kein wasserhaltiges Zinnchlorid enthält, da sonst ein heftiges Stossen der Masse in der Retorte eintritt. Ist die Operation beendigt, so lässt man den Inhalt der Retorte nur so weit erkalten, dass er noch flüssig bleibt und giesst ihn alsdann aus. Er kommt in solchem Zustande als ungereinigtes Fuchsin in den Handel oder wird auch nach einem der beschriebenen Verfahren gereinigt. Letztere Operation hat dann den Zweck, den Farbstoff von der metallischen Beimengung zu trennen, was durch Kochen mit Wasser vollständig erreicht wird, da alsdann nur der metallische Rückstand ungelöst bleibt.

Die Masse, welche sich im Wasser auflöst, besteht aus Harz, salzsaurem Anilin und dem Fuchsin. Das Harz scheidet sich grossentheils beim Erkalten aus, da es in kaltem Wasser fast unlöslich ist, das Fuchsin dagegen erst nach einiger Zeit, wenn die Lösung nicht sehr concentrirt ist. Es kann alsdann gefällt, in Teigform gewonnen werden.

Das Azalein oder Rosein.

Die bei Weitem grösste Zahl von Darstellungsmethoden des Anilinroths gehört zu dieser Gruppe. Das Verfahren der Azaleinbereitung zeichnet sich vor dem des Fuchsins dadurch aus, dass es auf leichtere, ungefährlichere Weise auszuführen ist und bei gleicher Schönheit intensivere Farben liefert.

Die Entdeckung des Azaleins rührt von Gerber-Keller in Mülhausen her, welche in einem passenden Apparate salpetersaures Quecksilberoxyd bei 100° C. längere Zeit auf Anilin einwirken liessen.

Unter Reduction des Quecksilbersalzes zu metallischem Quecksilber bilden sich dabei zwei Farbstoffe, ein rother das Azalein und ein begleitender violetter, der hierbei als eine Verunreinigung zu betrachten ist; ausserdem tritt eine schwarze, theerige Substanz auf, mit salpetersaurem Anilin und Spuren von salpetersaurem Quecksilberoxyd.

Das Verfahren der Darstellung des Anilinroths mittelst Quecksilbersalzen erhielt Thomas Perkins für England patentirt und beschreibt es folgendermaassen:

„Das Anilin wird mit neutralem oder basischem salpetersauren Quecksilberoxydul oder Oxyd, mit neutralem schwefelsauren Quecksilberoxydul oder mit salpetrigsaurem Quecksilberoxydul versetzt; das Quecksilbersalz, welches trocken sein muss, wird allmählig zugesetzt, so lange bis keine Farbenveränderung oder Einwirkung mehr erfolgt. Das basische salpetersaure Quecksilberoxydul oder Oxyduloxyd verdient vor den anderen Salzen den Vorzug; von demselben sind 6 bis 8 Theile auf 10 Theile Anilin erforderlich. Das so dargestellte Gemisch wird, vorzugsweise in einem Oelbade, nach und nach bis zum Sieden erhitzt, wonach sich metallisches Quecksilber abscheidet; das Sieden wird fortgesetzt, bis das Gemisch, welches nun eine ölartige Consistenz erhält, eine bläulich-rothe Farbe annimmt; diese Flüssigkeit wird dann, während sie noch heiss ist, vom Quecksilber getrennt und bildet beim Erkalten einen krystallinischen Teig. Die Farbe kann in dieser Form in den Handel gebracht werden, und man braucht sie zur Darstellung der Färbeflotte

nur mit Wasser zu kochen. Es ist jedoch vorzuziehen, die erwähnte Masse mehrmals nach einander mit Wasser auszukochen, bis dasselbe aus ihr keine Farbe mehr auszieht; diese wässrigen Lösungen werden sorgfältig filtrirt und setzen beim Erkalten einen grossen Theil des aufgenommenen Farbstoffs ab; indem man dem Wasser dann Kochsalz zusetzt, kann man sämmtlichen Farbstoff daraus niederschlagen. Den Niederschlag löst man zum Färben und Drucken der Zeuge in Alkohol oder Holzgeist auf.

Wenn man zur Bereitung des Fuchsins statt des Anilins die homologen Basen (Toluidin, Xylidin, Cumidin, Cymidin) anwendet, so sind auf 1 Theil derselben 6 bis 8 Theile basisch salpetersaures Quecksilberoxydul erforderlich.“

Perkins giebt hierbei an, dass das fertige Roth heiss aus der Retorte gegossen, beim Erkalten zu einem krystallinischen Teig erstarrt. In solchem Zustande bildet dasselbe das sogenannte ungereinigte Rosein, wie es hauptsächlich im Handel vorkommt. Wird es alsdann in der beschriebenen Weise mit Wasser ausgekocht und durch Kochsalz gefällt, so bildet es das gereinigte Rosein en pâte, dieses aber wiederum in concentrirtem Holzgeist aufgelöst den Roseinliqueur oder das gereinigte Rosein in flüssiger Form.

Aus der Beschreibung des Perkinschen Verfahrens sind im Wesentlichen alle die Vortheile dieser Methode ersichtlich, nur geht er dabei von der Annahme aus, dass das Fuchsin und der mittelst salpetersauren Quecksilberoxyduls dargestellte Farbstoff identisch seien, was indessen keinesweges der Fall ist; die Angabe, dass das Toluidin etc. ebenfalls rothe Farbstoffe geben, ist zwar richtig, dieselben sind aber von so geringer Intensität im Vergleich zu denen des Anilins, dass an eine technische Verwendung nicht zu denken und ihre sorgfältige Trennung vom Anilin durchaus erforderlich ist.

Dasselbe Verfahren der Darstellung mittelst neutralem salpetersauren Quecksilberoxyduls, jedoch mit abweichender Reinigungsmethode beschreibt auch Schlumberger in Folgendem:

„Ich verwende ein Gemisch von 100 Theilen wasserfreiem Anilin und 60 Theilen krystallisirtem, neutralem, salpetersaurem

Quecksilberoxydul, $\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{NO}_5, 2\text{HO}$; dieses Gemisch bringe ich in einem vorher gut getrockneten Glaskolben zum Sieden.

Nach und nach ändert die Masse ihre Farbe, sie wird braun, und es tritt ein Zeitpunkt ein, wo sich das Ganze in eine schön rothe Flüssigkeit verwandelt hat; die Operation ist als beendet zu betrachten und der Kolben vom Feuer wegzunehmen, sobald die Masse beim Sieden aufsteigt und gelbliche Dämpfe zu entwickeln beginnt.

Man schüttet hernach die erhaltene Masse in ein zwei- bis dreimal so grosses Volumen kochenden Wassers, behufs des ersten Auswaschens. Man decantirt dieses erste Waschwasser, welches die Oele enthält, die sich nicht vollständig in rothen Farbstoff umgewandelt haben, dann nimmt man die sämtliche harzige Masse wieder in Wasser auf und lässt kochen, wobei sich die ganze Schönheit der Farbe entwickelt; nachdem das Sieden behufs des Extrahirens lange genug fortgesetzt worden ist, nimmt man den Rückstand wieder in einer der früheren gleichen Quantität Wasser auf und macht den dritten Absud, welcher wie der zweite verwendet werden kann. Nach dieser Operation verbleibt im Rückstand nur noch ein violet-brauner Farbstoff, welcher bisher zum Färben nicht benutzt werden konnte.

Die Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxyduls gewährt den Vorthail, dass dieses Oxydationsmittel, indem es sich reducirt, auf dem Boden der zur Darstellung des Fuchsins dienenden Gefässe eine entsprechende Menge metallischen Quecksilbers hinterlässt, welches man nach jeder Operation sammelt, um es wieder in salpetersaures Oxydul umzuwandeln und somit fortwährend benutzen kann.

Man kann das Anilin auch in Fuchsin durch salpetersaures Silber umwandeln, welches sich wie das Quecksilbersalz reducirt.

Das oben beschriebene Verfahren ist so leicht und gelingt so regelmässig, dass man seine Ausführung einem Arbeiter anvertrauen kann, welcher in chemischen Operationen gar nicht geübt ist.

Ein gutes Oxydationsmittel des Anilins ist auch das Quecksilberchlorid, mit Zinnamalgam gemischt; es bildet sich wasser-

freies Zinnchlorid, welches bei seiner Entstehung das Anilin in Fuchsin verwandelt.

Zu dem bereits Mitgetheilten wäre im Allgemeinen noch Folgendes hinzuzufügen:

Die Natur der anzuwendenden Substanzen bringt es mit sich, dass man für die Gefässe am zweckmässigsten Glasretorten benutzt, namentlich auch deswegen, weil es bei der Bereitung des Anilinroth auf Beobachtung der Farbenbildung seitens des Arbeiters ankommt. Deswegen empfiehlt es sich auch die Retorten nicht von zu grossem Umfange zu nehmen, zumal man grössere Quantitäten durch Aufstellung einer grösseren Zahl von Retorten dennoch gewinnen kann. Als passende Grösse dienen daher Retorten von circa 4 Quart Inhalt. Dieselben befinden sich in einem eisernen Sandbade und sind tubulirt. Der Tubulus dient zur bequemen Einfüllung der Substanzen, wobei man erst das ganz trockene gepulverte Quecksilbersalz und dann das Anilin einfüllt; die Retorte muss selbstverständlich gut ausgetrocknet sein. Den Tubulus verschliesst man entweder mit einem Kork oder man hängt durch den Kork ein sogenanntes Korkthermometer mit auf dem Glase befindlicher Scala von Celsius ein. Ist die Mischung des Anilins mit dem Quecksilbersalz erfolgt, so bildet dieselbe eine feste Masse, welche bei allmäliger Erwärmung und schon bei sehr niedriger Temperatur schmilzt. Es muss am Anfange sehr vorsichtig erwärmt werden, da sehr bald ein lebhaftes Kochen der Flüssigkeit eintritt, unter Entbindung des Krystallisationswassers des Quecksilbersalzes, welches mit geringen Mengen Anilins nach der Vorlage abdestillirt. Die Temperatur wird so lange bei circa 100° C. gehalten, als noch Wasser übergeht, dann aber kann gesteigert werden, zumal nun ein ganz ruhiges Sieden der Flüssigkeit eintritt. Bei 140 bis 150° C. wird dieselbe roth und es ziehen sich rothe Streifen an den innern Wandungen der Retorte hinauf. Man hält die Temperatur zu dieser Zeit so lange, bis die intensiv roth gewordenen Streifen wieder weiss werden, und indem man die nun syrupartig gewordene Flüssigkeit noch eine Zeit lang kochen lässt, beendet man die Operation, welche im Ganzen einige Stunden dauert, durch Entfernung des Feuers. Man lässt nur soweit

abkühlen, dass man eben noch bequem die theerartige Masse ausgiessen kann und manipulirt dabei derartig, dass das metallische Quecksilber, welches sich am Boden der Retorte befindet, zurückbleibt. Man erreicht mit Leichtigkeit eine vollständige Trennung des Harzes von dem schweren Quecksilber.

Es ist nicht nöthig, eine weitere Reinigung mit dem auf diese Weise dargestellten Roth vorzunehmen, da durch die Länge der Operation und die Höhe der Temperatur sämmtliches Quecksilbersalz zersetzt und das unzersetzte Anilin abdestillirt wird.

Bei der Anwendung dieses Roseins in der Färberei muss natürlich erst eine Trennung des rothen Farbstoffes von dem violetten und dem schwarzen Harz stattfinden. Zu dem Zwecke wird in einem eisernen oder kupfernen Kessel eine Quantität Wasser zum Kochen erhitzt und in dieses das Rosein in kleinen Portionen eingetragen, wobei der rothe Farbstoff sich löst. Die noch heisse Auskochung wird hierauf durch ein Wollenfilter gegossen und das Filtrat mit Kochsalz gefüllt.

Das ungereinigte Rosein erstarrt beim Ausgiessen aus der Retorte zu einer festen krystallinischen Masse. Ein solches Präparat lässt sich aber nur schwierig und mit Verlust erschöpfend auskochen, weil einerseits zu viel Substanz an den Wandungen der Gefässe hängen bleibt und weil andererseits, sowie dieselbe in das kochende Wasser kommt, schmilzt und als eine harzartige klebrige Masse an die Wandung des Kessels sich festsetzt, so dass eine vollständige Lösung nicht erzielt werden kann.

Um diesem Uebelstand zu begegnen und das Rosein in eine dünnflüssige Form zu bringen, setzt man demselben, wenn es noch heiss aus der Retorte gegossen wird, einige Prozente Alkohol oder Holzgeist zu, rührt das Ganze tüchtig durcheinander und lässt es im bedeckten Gefäss erkalten. Der Alkohol hält das harzartige Rosein in Lösung, welches nun so dünnflüssig ist, dass es sich vollständig ausgiessen und leicht auskochen lässt. Es liegt hierin noch ein anderer Vortheil. Der Alkohol löst nicht allein den rothen Farbstoff, sondern auch einen Theil des violetten, welcher im Wasser unlöslich ist. Bei der Auskochung mit letzterem wird nun zwar der Alkohol zum grössten Theile wieder

verflüchtigt, indessen ein kleiner Theil dennoch zurückgehalten, welcher, indem er den violetten Farbstoff spurweise gelöst erhält, dem Roth eine schöne und sehr beliebte blaue Nuance ertheilt.

Ausser den beschriebenen, als praktisch und ökonomisch empfehlenswerthen Methoden der Azaleinbereitung sind noch eine Reihe anderer veröffentlicht und zum grössten Theile für England patentirt worden, deren Zusammenstellung hier folgt.

Verfahren von Price zur Darstellung des Roseins mittelst Bleisuperoxyds.

Zur Darstellung desselben nimmt man 1 Aequivalent Anilin und 1 Aequivalent Schwefelsäure von 1,850 spec. Gewicht, löst sie beiläufig in 20 Theilen Wasser auf und erhitzt die Lösung zum Kochen, während man ihr 2 Aequivalent Bleisuperoxyd zusetzt. Hiernach filtrirt man die rosenrothe Lösung, concentrirt sie durch Kochen, wobei die harzigen Unreinigkeiten sich niederschlagen und filtrirt. Das Filtrat ist eine zum Färben geeignete Lösung des Farbstoffs. Bei der Bildung dieses Farbstoffs wird fast sämtliches Anilin zersetzt.

Bei diesem Verfahren wird das Bleisuperoxyd in feuchtem und feinertheiltem Zustande angewendet.

Während des Kochens der Mischung von schwefelsaurem Anilin und Bleisuperoxyd entweicht eine beträchtliche Menge Anilin; man nimmt daher die Operation am besten in einer Blase vor, um das Anilin wiedergewinnen zu können.

Um den Farbstoff in fester Form zu erhalten, werden die in beschriebener Weise gereinigten Lösungen durch Zusatz eines schwachen Ueberschusses von Aetznatron gefällt; den Niederschlag sammelt man auf einem Filter, lässt die Mutterlauge abtropfen und trocknet ihn dann bei einer 100° C. nicht überschreitenden Temperatur.

Verfahren von John Dale und Karo zur Darstellung des Anilinroths mittelst salpetersaurem Bleioxyds und Phosphorsäure oder Salzsäure.

Zur Darstellung desselben erhitzt man 2 Theile Anilin mit 2 Theilen trockenem, fein gepulvertem salpetersaurem Blei bis zum Siedepunkt des Anilins (182° C.). Dann fügt man in kleinen Portionen unter beständigem Umrühren 1 Theil wasserfreie Phosphorsäure zu, indem man Sorge trägt, dass die Temperatur nicht über 193° C. steigt. In einer oder anderthalb Stunden ist die Einwirkung vollendet. Durch kochendes Wasser zieht man aus der Masse den Farbstoff aus und schlägt ihn aus der heissfiltrirten Flüssigkeit durch Kochsalz nieder. Die Lösung des (vorher bei 100° C. getrockneten) Niederschlags in Holzgeist ist zum Färben verwendbar.

Die Anwendung der wasserfreien Phosphorsäure bei der Fabrikation im Grossen ist jedoch nicht leicht ausführbar, deshalb empfehlen die Patentträger folgende Aenderung des Verfahrens, unbeschadet der Ausbeute und der Güte des erhaltenen Products: 1 Theil Anilin wird mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und dann mittelst eines Oelbades auf 193° C. so lange als oben angegeben erhitzt, indem man unter beständigem Umrühren in kleinen Portionen trockenes, gepulvertes salpetersaures Blei zusetzt. Die weitere Behandlung der Masse ist die beschriebene.

Verfahren von Rich. Smith in Glasgow zur Darstellung des Anilinroths, mittelst antimoniger Säure.

3 Theile trocknes salzsaures Anilin werden in einem kupfernen Gefässe erhitzt, bis die Masse geschmolzen ist; dann fügt man $1\frac{1}{2}$ Theil antimonige Säure (bereitet durch Oxydiren von Antimon mit starker Salpetersäure und Rösten des entstandenen Oxyds bei schwacher Rothglühhitze, wodurch man eine Masse erhält, die aus antimoniger Säure und Antimonsäure besteht) hinzu. Die Mischung wird bis 177° C. so lange erhitzt, bis alle Einwir-

kung aufhört. Das Product wird nachher mit Wasser gekocht, die Masse filtrirt und der klaren Lösung ein wenig Kalk hinzugefügt, um die Säure zu sättigen, worauf viel von dem Farbstoff sich abscheidet. Der übrige Theil desselben wird dann durch Zusatz von Kochsalz niedergeschlagen. Die so aus der Flüssigkeit abgeschiedene Masse wird mit Wasser gekocht, bis der Farbstoff daraus ausgezogen ist; man filtrirt und scheidet den Farbstoff wieder durch Zusatz von Kochsalz ab, worauf man ihn abfiltrirt und trocknet, oder ihn in Holzgeist, Essigsäure oder Weinsteinsäure auflöst. Zum Behuf des Färbens wird eine Portion dieser concentrirten Lösung oder etwas von dem Farbstoffe im trockenem Zustande in heisses Wasser gethan und die Seide, Wolle oder albumirte Baumwolle hineingebracht. Für den Druck wird die concentrirte Lösung mit Eiweiss verdickt. Statt der Antimonverbindung kann man zur Bereitung des rothen Farbstoffes auch Wismuthoxyd anwenden.

Ein anderes Verfahren desselben ist folgendes:

Man erhitzt 2 Theile salzsaures Anilin, fügt dann 1 Theil Zinnoxyd und so viel Sand, als nöthig ist, um das Ganze in eine pulvrige Masse zu verwandeln, hinzu und setzt diese Mischung einer Temperatur von 177° C. aus, bis dieselbe in ein bronzähnliches Pulver verwandelt ist, welches man behufs Erzeugung des Farbstoffes in ähnlicher Weise behandelt, wie beim vorstehenden Verfahren angegeben ist.

Endlich sei noch im Anschluss hieran das Verfahren von Gratrix zur Darstellung eines rothen Anilin-Farbstoffes mittelst salpetersaurem Antimonoxyd's

erwähnt.

Darnach soll man 5 Theile Anilin mit 4 Theilen salpetersaurem Antimonoxyd vermischen, und die Mischung bis 82° C. erhitzen. Die Flüssigkeit wird nachher abgegossen und etwa 10 Minuten lang bis 177° C. erhitzt. Der Farbstoff wird dann durch geeignete Lösungsmittel aus der Masse ausgezogen. Statt der Antimonverbindung kann man auch salpetersaures Nickeloxyd anwenden.

Die Mittheilung der Darstellung rother Farbstoffe des Ani-

lins, nach letzterer Methode, gehört noch so sehr der neuesten Zeit an, dass die Kenntniss derselben nicht über die blosse Veröffentlichung des Verfahrens selbst hinausgeht. Es ist daher bis jetzt noch unentschieden, ob diese Farbstoffe dem Azalein oder dem Anilein zuzurechnen sind, obwohl die erstere Annahme eine grössere Warscheinlichkeit für sich hat.

Das Anilein.

Es ist bereits angeführt worden, dass ausser dem Fuchsin und Azalein, nach den Untersuchungen Bolley's sich bei Einwirkung der Salpetersäure auf Anilin, ein dritter rother Farbstoff bildet, das Anilein. Der Analogie nach dürfte wohl auch zu dieser Gruppe, das mittelst Arsensäure darzustellende Roth zu rechnen sein. Das erstere Verfahren rührt von Depouilly und Lauth in Clichy bei Paris her.

Anileinbereitung mittelst Salpetersäure von Depouilly und Lauth.

Die Entdecker beschreiben ihr Verfahren nur in sehr unvollkommener Weise. Sie sagen darüber:

Um den rothen Farbstoff zu erhalten, nehmen wir salpetersaures Anilin und erhitzen es auf beiläufig 200° C.

Nach Verlauf einer gewissen Zeit wird die Masse schön violettroth und kann direct in den Handel gebracht werden.

Wenn man röthere Nüancen erhalten will, setzt man dem salpetersaurem Anilin eine mehr oder weniger beträchtliche Menge Anilin (oder essigsaures, oxalsaures etc. Anilin) zu, je nach der beabsichtigten Nüance.

Kopp meint hierzu, dass man in der Praxis wohl stets einen mehr oder weniger beträchtlichen Ueberschuss von Anilin anwenden müsse, um die Oxydation zu mässigen. Der Verfasser kann dies aus eigenen Erfahrungen nur bestätigen, da in allen Fällen, wo er mit einem Ueberschuss von Salpetersäure arbeitete, am Schluss der Operation, nachdem sich das Roth bereits gebildet hatte, eine momentane Zerstörung des Retortenin-

haltes unter starker Wärmeentwicklung erfolgte, wobei wahrscheinlich vorübergehend eine Bildung von Pikrinsäure stattfand. Es blieb nichts als Kohle zurück.

Dieselbe Methode der Anileinbereitung mittelst Salpetersäure wurde Hughes in Manchester für England patentirt, welcher sie genauer beschreibt.

Verfahren von E. J. Hughes zur Anilinrothbereitung mittelst Salpetersäure.

Man vermischt in einer Glasretorte 200 Theile Anilin und 65 Theile Salpetersäure von 1,360 specif. Gewicht. Das Gemisch wird in einem Sandbad auf 149 bis 205 ° C. erhitzt. Ein Theil des Anilins, welcher mit dem Wasser der Salpetersäure überdestillirt, kann bei künftigen Operationen wieder benutzt werden. Nachdem alles Wasser überdestillirt ist, erhält man das Product beiläufig eine Stunde lang im Sieden; es bildet dann einen dicken Syrup von dunkelrother Farbe; hernach wird es in ein geeignetes Gefäss gebracht, eine kleine Menge Wasser zugesetzt und mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron neutralisirt, alsdann gut mit Wasser gewaschen bis dasselbe farblos oder schwach roth erscheint. Das Product wird hierauf getrocknet, um das zurückbleibende Wasser zu entfernen.

Das so gewaschene und getrocknete Product ist verkäufliche Waare; es enthält jedoch ausser dem rothen Farbstoff ein Harz von bräunlich violetter Farbe, welches sich auf folgende Weise absondern lässt. Man erhitzt 20 Theile reines Wasser zum Kochen und setzt während des Siedens 1 Theil des Products zu; man fährt fort zu erhitzen, bis sämtliches Harz durch Abschöpfen an der Oberfläche entfernt worden ist; die Auflösung wird dann durch eine Sandschicht filtrirt und setzt beim Erkalten einen grünen Teig mit metallischem Reflex ab. Das Wasser wird abgezogen und kann immer wieder bei der nächsten Operation benutzt werden. Der zurückbleibende rothe Farbstoff kann entweder in seinem teigförmigen Zustande, oder als Auflösung in Alkohol etc. verwendet werden.

Verfahren zur Darstellung des Anilinroths von Girard und Delaire mittelst Arsensäure.

Man bringt in einen Destillirapparat 12 Theile trockene Arsensäure und 12 Theile Wasser. Nachdem sich die Arsensäure vollständig in Hydrat verwandelt hat, setzt man 10 Theile Anilin zu und vermischt das Ganze durch gehöriges Umrühren. Die Masse wird gleichartig teigförmig, beinahe fest. (In Folge der Bildung von arsensaurem Anilin.)

Man erhitzt alsdann bei sehr gelindem Feuer, so dass die Temperatur allmählig erhöht wird. Die Masse wird nun flüssig, es destillirt Wasser über und nur eine sehr geringe Menge Anilin, wenn man die Operation gut geleitet hat. Nachdem die Temperatur von 120° C. erreicht wurde, ist ein grosser Theil des Anilins in Farbstoff verwandelt. Man muss die Temperatur einige Zeit auf diesem Punkte erhalten, alsdann fährt man fort zu erhitzen, indem man besorgt ist, niemals 160° C. zu überschreiten.

Die Dauer einer Operation beträgt 4 bis 5 Stunden.

Man erhält so eine vollkommen gleichartige Masse, welche über 100° C. flüssig ist. Beim Erkalten wird dieselbe fest und bildet dann eine harte und spröde Substanz, welche den Reflex der Florentiner Bronze besitzt.

Diese Substanz ist im Wasser leicht löslich; sie ertheilt demselben eine reine rothe Farbe, ohne Beimischung von Violet und von solcher Intensität, dass eine concentrirte Lösung schwarz erscheint.

Man kann mit diesem Product ohne Nachtheil direct färben, denn nach Versuchen der Genannten halten die Gewebe keine Spur von Arsenik zurück.

Uebrigens lässt sich dieses Product leicht von dem darin enthaltenen Arsenik durch eine der folgenden Verfahrensarten befreien:

Oppler, mineral. Oele.

1. Man pulverisirt das Rohmaterial, behandelt es mit concentrirter Schwefelsäure und verdünnt dann mit Wasser. Die klare Auflösung sättigt man mit einem schwachen Ueberschuss von Aetznatron. Der Farbstoff schlägt sich nieder, während der Arsenik im Alkali aufgelöst bleibt. Man wäscht den Niederschlag einmal oder zweimal mit kaltem Wasser und braucht dann nur noch zu filtriren oder zu decantiren, um den Farbstoff ganz rein zu haben.

2. Man löst das Rohmaterial in Wasser auf und behandelt es mit einer seinem Gehalt an Arsenverbindungen entsprechenden Quantität gelöschten Kalks, von welchem man noch einen schwachen Ueberschuss zusetzt.

Der Farbstoff wird gefällt und auch die Arsenverbindungen als unauflösliche Kalksalze niedergeschlagen.

Man behandelt den Niederschlag und die Flüssigkeit, ohne dieselbe zu trennen, mit Kohlensäure, Essigsäure oder Weinsäure, welche den Farbstoff auflösen und den unauflöslichen Arsenik zurücklassen.

Nach diesem Verfahren giebt das Anilin beiläufig sein gleiches Gewicht rothen Farbstoffes.

Dasselbe Verfahren von H. Medlock in London.

Man mischt 2 Gewichtstheile Anilin mit 1 Gewichtstheil wasserfreier Arsensäure (AsO_5) und lässt das Gemisch einige Zeit stehen, oder beschleunigt die Operation dadurch, dass man es nahezu auf seinen Siedepunkt erhitzt, bis es eine satte Purpurfarbe annimmt; alsdann mischt man es mit kochendem Wasser und lässt die Mischung erkalten, wonach sie filtrirt oder decantirt wird. Die wässrige Lösung, welche durch das Filter geht, enthält einen rothen Farbstoff; auf dem Filter bleibt eine theerige Substanz zurück, welche in Alkohol oder Holzgeist etc. aufgelöst einen purpurrothen Farbstoff liefert. — Diese Farbstofflösungen können im concentrirtem oder verdünntem Zustande gemeinschaftlich zum Färben benutzt werden.

Das Gemisch von Anilin und Arsensäure kann man auch, nachdem es erhitzt worden ist, erkalten lassen; es bildet dann einen Teig, welcher sich aufbewahren lässt; soll derselbe verwendet werden, so giebt man ihn in kochendes Wasser und behandelt ihn, wie eben angegeben.

4. und 5. Die blauen und grünen Farbstoffe des Anilins.

Wird das Anilin mit verschiedenen Reagentien zur Darstellung violetter Farbstoffe behandelt, so treten fortwährend blaue und grüne Farbenreactionen auf, welche schon immer annehmen liessen, dass das Anilin die Fähigkeit besitze, auch blaue Farbstoffe zu bilden. Die neueste Zeit hat dies bestätigt.

Die blauen und grünen Farbstoffe sind hauptsächlich Producte einer directen oder indirecten Oxydation des Anilins und geben einen Beweis von der Mannigfaltigkeit der Farbenbildung dieser merkwürdigen Base. Sie bieten dem Chemiker noch manche Anknüpfungspunkte zu weiteren experimentellen Untersuchungen, weshalb diese Reactionen ausführlichere Erwähnung finden.

So bringt eine wässrige Lösung von Chromsäure in Anilin oder in seinen Salzlösungen einen Niederschlag hervor, welcher, je nach der Concentration der Flüssigkeiten, grün, blau oder schwärzlich ist, eine bekannte Erscheinung bei der Violetbereitung nach dem Verfahren von Perkins, wie auch die folgende Reaction. Wenn man nämlich eine kleine Quantität eines Anilinsalzes mit einigen Tropfen Schwefelsäure und hernach mit einem Tropfen einer Lösung von chromsaurem Kali mischt, so erscheint nach Verlauf einiger Minuten eine schöne blaue Farbe, welche bald nachher wieder verschwindet.

Bei der Farbenbereitung im Allgemeinen bemerkt man sehr häufig, dass die dazu verwendeten Gefässe an den Wänden blaue und grüne Farbenreactionen zeigen, namentlich bei der Violetbereitung; es überzieht sich dann oft das Gefäss mit einer grünlich blauen Haut. Dasselbe findet statt, wenn man salzsaures Anilin darstellt (welches im reinen Zustande farblos ist); die

Mutterlaugen sind dann roth gefärbt und die Wände des Gefässes bedecken sich mit einem schönen blauen Ueberzug.

Nach Fritzsche bildet sich, wenn man zu einer mässigen Lösung eines Anilinsalzes ein gleiches Volumen Alkohol und hernach eine Lösung von chromsaurem Kali in Salzsäure zufügt, nach Verlauf einiger Zeit ein reichlicher flockiger Niederschlag von einer schönen indigoblauen Farbe. Filtrirt man und wäscht mit Alkohol, so verschwindet die blaue Farbe in dem Maasse, als die Säure entfernt wird, und der Niederschlag färbt sich grün. Dieser besteht aus einer beim Trocknen sich stark zusammenziehenden Substanz, welcher Fritzsche die Formel:

$C_{24}H_{10}N_2ClO$ giebt.

Durch Behandlung der Mutterlauge des blauen Niederschlags mit chlorsaurem Kali und Salzsäure wird Chloranil: $C_{12}Cl_{14}O_4$ erhalten.

Hofmann stellte denselben blauen Körper dar, indem er einer wässrigen Lösung von salzsaurem Anilin flüssige chlorige Säure zusetzte, welche letztere man nach Millon durch Einwirkung von Salpetersäure und Weinsteinsäure auf chlorsaures Kali erhält; diese Flüssigkeit verwandelt sich sofort in einen blauen Brei.

Wie bei der Darstellung des Violets mittelst chromsauren Kalis, so zeigt sich dieselbe blaue Farbenreaction, wenn Chlorkalk oder Chlor auf die Anilinsalze einwirkt. Diese Färbung geht alsdann in Violet über. Wirkt aber das Chlor zu energisch auf das Anilinsalz, so bildet sich aus obigen Farbstoffen ein brauner, welcher somit eine stete Verunreinigung des Violets ist. Bechamp stellt aus letzterem ein Anilinblau dar.

Nach ihm lässt man so lange Chlor durch Anilin streichen, bis sich ein dunkelbraunes Product gebildet hat. Man erhitzt dann die Masse in einem Gefäss mit engem Halse, indem man die Temperatur allmählig bis auf 180—200° C. erhöht. Das braune Product verwandelt sich in einen blauen Farbstoff.

Bei den rothen Anilinfarbstoffen ist auch der Methode mittelst Arsensäure Erwähnung geschehen. Dieses Verfahren

rührt von Girard und Delaire her. Dieselben Chemiker stellen auf ganz ähnliche Weise auch einen blauen Farbstoff dar, indem sie Anilin mit einem Ueberschuss von Arsensäure so lange erhitzen, bis die blaue Farbe genügend intensiv ist. Es ist aber schwierig, bei diesem Verfahren zu verhindern, dass mit dem Anilinblau eine gewisse Quantität Anilinroth verbunden bleibt; man erhält eigentlich nur ein mehr oder weniger blaues Violet.

Die Trennung beider Farbstoffe erfolgt nach demselben Reinigungsverfahren, wie es später bei dem Bleu de Paris von Persoz ausführlich angeführt wird.

Wenn man salpetersaures Anilin in wässriger Lösung mit feingeriebenem chlorsaurem Kali mischt und dann eine energische Säure, Salpetersäure, Oxalsäure, Weinsteinsäure oder Salzsäure und zugleich ein wenig Zucker, um die Einwirkung zu mässigen, zusetzt, so bemerkt man im ersten Augenblicke gar nichts. Lässt man die Mischung nun an einem temperirten Orte ruhig stehen, so wird sich nach Verlauf von 8 Stunden ein reichlicher Niederschlag von sehr dunkler Farbe gebildet haben. Dieser Niederschlag, nachdem er abfiltrirt und anfangs mit reinem, nachher mit schwach ammoniakalischem Wasser ausgewaschen worden, ist blau. Getrocknet lässt er sich leicht pulvern und besitzt ein genügend grosses Färbevermögen. Behandelt man ihn mit Alkohol, so löst dieser eine gewisse Quantität eines violetten Farbstoffes auf. Der in Alkohol unlösliche Rückstand ist genügend rein und sieht dunkelblau aus; er löst sich in kalter oder mässig erwärmter Schwefelsäure ebenfalls mit blauer Farbe auf; erhitzt man diese Lösung, so nimmt sie einen röthlichen Schein an; beim Kochen zersetzt sie sich.

Fügt man der Lösung in kalter Schwefelsäure Salpetersäure zu, so wird sie orangefarben und setzt bei Zusatz von Wasser einen braunen Niederschlag ab. Die Mutterlauge des ersten dunkelfarbigen Niederschlages ist purpurroth mit einem Stich ins Bräunliche.

Erhitzt man sie gelinde, aber ohne kochen zu lassen, so färbt sie sich dunkler und es scheidet sich eine harzige Masse ab; man sammelt dieselbe auf einem Filter und wäscht mit warmen Was-

ser aus, worin sie unlöslich ist. Behandelt man diese Masse nun nach dem Trocknen mit Alkohol, so löst sie sich theilweise mit schmutzig-carmoisinrother Farbe auf. Werden die genannten Reactionen in dem Zeuge selbst in's Leben gerufen, so kann man sehr interessante Farbenerscheinungen beobachten.

Man kann die Mengen-Verhältnisse ändern, ohne dass das Resultat merklich ein anderes ist.

Man nimmt z. B. 10 Theile Anilin, welche man mit 15 Theilen Salpetersäure des Handels übersättigt (es wird dadurch saures salpetersaures Anilin gebildet), die mit ihrem 6- bis 8fachen Gewicht Wasser verdünnt ist.

Man verdickt mit Gummi oder Dextrin und fügt noch zehn Theile Zucker und 4—8 Theile feingeriebenes chlorsaures Natron, welches löslich ist, hinzu.

Man kann auch folgende Verhältnisse anwenden:

10	Theile	Anilin,
12	„	Salpetersäure,
50	„	Wasser,
4	„	Zucker,
2-4	„	chlorsaures Kali oder Natron

und eine genügende Menge Gummi.

Die so bereitete Farbe überlässt man in der Kälte sich selbst, bis sie anfängt, eine bläuliche oder grünliche Farbe anzunehmen, wodurch der Beginn der Reaction angezeigt wird. Die Farbe ist noch vollkommen durchscheinend. Man druckt sie auf baumwollenes Zeug auf. Wird dieses der Luft ausgesetzt, so färbt es sich mehr und mehr und man erhält nach 24—36 Stunden ganz dunkelgrüne und oft schöne Dessins. Um die Farbe zu fixiren, braucht man nur bei einer gelinden Temperatur zu trocknen. Nimmt man die Waare durch schwach angesäuertes Wasser, so bleiben die Dessins grün. Nimmt man dagegen durch Kalkwasser oder ein schwach alkalisches Bad, so geht die grüne Farbe in ein mehr oder weniger violettes Blau über. Bringt man diese blauen Dessins wieder mit einer Säure in Verbindung, so werden sie augenblicklich wieder grün; nimmt man dann wieder durch Kalkwasser oder ein anderes alkalisches Bad, so stellt sich die

blaue Farbe wieder ein. Dieselben Erscheinungen kann man bei dem isolirten Farbstoff beobachten.

Es ist leicht einzusehen, dass der grüne und der gelbe Farbstoff eine und dieselbe Substanz bilden und die Verschiedenheit der Farbe davon abhängt, ob die Flüssigkeiten sauer, neutral oder alkalisch sind.

In neutralem Zustande ist der Körper blau, unlöslich im Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien. Bringt man ihn mit einer verdünnten Säure in Berührung, so verwandelt sich das Blau unmittelbar in Grün; die Alkalien und kohlensauren Alkalien führen das Grün wieder in Blau und selbst Blauviolet zurück. Papier mit diesem Stoff überzogen kann als Reagenspapier dienen, namentlich um Kalkwasser zu entdecken; hat man nämlich mit Hülfe einer Säure das Papier grün gemacht, so wird es beim Eintauchen in ein kalkhaltiges Wasser wieder blau.

Die Benutzung der Salpetersäure ist zur Herstellung dieses blauen Farbstoffes nicht unumgänglich nothwendig; man kann ihn unter denselben Umständen erhalten, wenn man statt des salpetersauren Anilins salzsaures nimmt.

Je nach den angewendeten Verhältnissen bildet sich immer eine mehr oder weniger grosse Quantität von Violet. Man kann z. B. folgende Verhältnisse nehmen:

10 Theile Anilin,	
50 „ Salzsäure,	
40-50 „ Wasser,	
4 „ Zucker,	
1½-3 „ chlorsaures Kali oder Natron.	

Wenn man die Farbe in genügend reiner Nuance erhalten will, ist es wichtig, die Reaction bei einer wenig erhöhten Temperatur eintreten zu lassen; zu ihrer Beendigung sind zuweilen mehrere Tage erforderlich.

Wenn man das Gemisch erhitzt, werden die Reactionen stürmisch, es bilden sich braune, harzige Massen und die Flüssigkeit nimmt

eine braune Farbe an, mehr oder weniger sich dem Violet, Carmoisinroth oder Roth nähernd.

Es ist zu bemerken, dass sich die grüne Farbe viel leichter auf dem Zeuge, als in der Flüssigkeit bildet, in letzterer kann man, selbst wenn sie sauer sind, Niederschläge von blauer Farbe erhalten.

Wilms behauptet und vielleicht mit Recht, dass die Absorption von Sauerstoff bei der Bildung des grünen Farbstoffes eine Rolle spielt.

Lässt man Eisenchlorid auf salpetersaures Anilin einwirken, so erhält man ein vollständig ähnliches Blau mit einem Stich in's Violette.

Wenn man eine Lösung von vollständig neutralem Eisenchlorid mit der Lösung eines Aequivalents von neutralem, salpetersaurem Anilin mischt, so wird man anfänglich keine Reaction bemerken, die Flüssigkeit bleibt vollkommen klar und gelb. Nach und nach wird sie purpurroth und setzt schliesslich eine pulverförmige violettblaue Masse ab; die Mutterlauge behält eine purpurrothe Färbung.

Wenn man ein Stück Baumwollenzeug mit der Lösung des ursprünglichen Gemisches imprägnirt und der Luft aussetzt, wird sich dasselbe dunkelgrün färben; diese Farbe hat Beständigkeit.

Wäscht man das Zeug nach Verlauf von 18 Stunden in kalkhaltigem Wasser, so nimmt es eine matte blauviolette Farbe an. Denselben Effect erhält man, wenn man nach dem Trocknen des Zeuges dämpft und dann in kalkhaltigem Wasser wäscht. Die Gegenwart von Eisenoxyd auf dem Zeuge macht die Farbe matt, man kann die Nuance reiner erhalten, wenn man das Zeug einen Tag lang in sehr leicht mit Salzsäure angesäuertem Wasser liegen lässt und dann in fliessendem Wasser wäscht. Man erhält eine violettblaue Farbe, die durch Alkalien nicht mehr alterirt, durch Säuren jedoch in's Grüne getrieben wird.

Man kann statt des reinen neutralen Eisenchlorids eine Auflösung von Eisenoxydhydrat in Salzsäure, oder eine solche durch Oxydation des Eisenchlorürs mittelst Salzsäure und Salpetersäure

erhalten, anwenden. Man fügt nun zu einer solchen Eisenchloridlösung, die gewöhnlich sauer ist, Anilin hinzu, bis sich eine kleine Quantität Eisenoxydhydrat niederschlägt, welche man nachher wieder mit einigen Tropfen Salpetersäure auflöst.

Man erhält alsdann eine grünliche Flüssigkeit, die auf Zeug angebracht eine grünliche Farbe liefert, welche nach und nach beim Trocknen an der Luft dunkler wird.

Wäscht man in kalkhaltigem Wasser, so wird die grüne Nuance in eine blauviolette umgewandelt.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese blauen und grünen Farbstoffe, sobald sie nicht mit Alkalien behandelt worden sind, Chlor enthalten. Wäscht man nämlich die grün oder blaugefärbten Zeuge mit kaltem Wasser, trocknet und verbrennt sie in einem Tiegel mit einem Gemisch von salpetersaurem Kali und kohlensaurem Natron, so giebt der Rückstand, in Wasser gelöst und mit Salpetersäure gesättigt, mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Chlorsilber, der vollkommen löslich in Ammoniak ist.

Es existiren indessen auch Anilinblau, welche zwar dieselben Reactionen zeigen, und doch kein Chlor enthalten, dieselben sind mittelst chlorfreier Substanzen hergestellt.

Auf folgende Weise kann man ebenfalls eine blaue Reaction erzeugen:

Zerreibt man innig mit einander gleiche Aequivalente trocknes rothes blausaures Kali und getrocknetes salpetersaures Anilin, so zeigt sich keine Reaction, das Gemisch bleibt unverändert. Setzt man Wasser hinzu, so wird die Flüssigkeit grün, ohne dass sich unmittelbar ein Niederschlag bildete. Lässt man das Ganze bei ungefähr $50 - 60^{\circ}$ C. stehen, so bildet sich nach und nach ein Niederschlag von einer schönen blauvioletten Farbe. Der auf einem Filter gesammelte und getrocknete Niederschlag löst sich in Alkohol mit einer schönen rothvioletten Farbe auf.

Die Mutterlauge des Niederschlages ist röthlich; lässt man sie kochen, so bildet sich von Neuem ein Niederschlag, aber von einer viel weniger blauen Farbe, zugleich entwickeln sich Dämpfe von Blausäure. Die letzte Flüssigkeit ist fahl rothgelb gefärbt.

Wenn man statt in der beschriebenen Art zu verfahren das

Gemisch einer Lösung von rothem blausaurem Kali und salpetersaurem Anilin mit Gummi verdickt, oder die trocknen Salze mit noch warmer Stärkeabkochung versetzt, so erhält man eine grüne Farbe, welche sich leicht auf Zeuge aufdrucken lässt; das Muster wird schön und lebhaft grün, wenn man die bedruckten Zeuge einer feuchten und warmen Atmosphäre aussetzt. Durch Dämpfen, oder selbst durch Waschen verschwindet die grüne Farbe und wird nach und nach Violet. Durch Säuren wird die Nuance blauer, durch Alkalien verblasst sie.

Lauth giebt folgende Reaction an:

Das Anilinblau wird durch sauerstoffhaltiges Wasser erzeugt. Man nimmt 1 Theil Anilin, 10 Theile gewöhnliche käufliche Salzsäure, welche mit 100 Theilen Wasser verdünnt wurde und setzt hierzu nach und nach 2 Theile Bariumsuperoxyd. Dies Letztere löst sich anscheinend ohne die geringste Reaction. Nach und nach färbt sich aber die Flüssigkeit und es bildet sich nach Verlauf von 3—4 Stunden ein reichlicher Niederschlag von Anilinblau. Man filtrirt und wäscht mit kochendem Wasser aus. Das auf diese Weise erhaltene Anilinblau hat dieselben Eigenschaften, als das mit chlorsaurem Kali hergestellte.

Die Mutterlauge enthält eine geringe Quantität von Anilinviolet.

Horace Köchlin schlägt folgendes Verfahren vor, um einen blauen Farbstoff aus dem Anilin darzustellen:

Man setzt Chlorkalk einer Auflösung von Anilin in einer concentrirten und überschüssigen Säure zu und erhält auf diese Weise ein Blau.

Das chromsaure Kali verhält sich etwas anders, denn eine Auflösung dieses Salzes einer Auflösung von Anilin in Salzsäure zugesetzt, giebt je nach dem Verhältniss der Säure entweder Roth, oder Violet, oder Blau.

Z. B. 1 Liter Anilin									
+	0,5 L.	Salzsäure	+	80 Grm.	chromsaures Kali	=	Roth.		
+	0,75,,	„	+	80	„	„	=	„	
+	1,0	„	„	+	80	„	„	=	Violet.
+	1,5	„	„	+	80	„	„	=	Graulich-Blau.
+	2,0	„	„	+	80	„	„	=	„

Neutralisirt man diese beiden letzten Gemische mit Kalkwasser und filtrirt, so hat man blaue Auflösungen mit alkalischer Reaction.

Das Blau scheint sich zu reduciren, wenn es bei ausgeschlossener Luft aufbewahrt wird; es bekommt eben einen grünlichen Ton, welcher an der Luft wieder verschwindet. Durch eine Säure wird es geröthet. Diese beiden Eigenschaften theilt es mit dem Lakmus.

Calvert, Lowe und Clift in Manchester erzeugen gleich auf der Faser selbst einen grünen Farbstoff, das Emeraldin, welcher in einen blauen, das Azurin, übergeführt werden kann.

Das zu färbende Gespinnst oder Gewebe wird mit einer oxydirenden Substanz imprägnirt, nämlich mit einer Auflösung von beiläufig 8 Loth chlorsaurem Kali in 10 Pfund Wasser, hierauf getrocknet und grundirt oder bedruckt mit der Auflösung eines sauren Anilinsalzes, vorzugsweise weinsteinsaurem oder holzsaurem Anilin, welches beiläufig 1 Procent Anilin enthält.

Nach dem Grundiren oder Bedrucken muss man die Waare zwölf Stunden lang in einem Local aufhängen, worin ein erhöhter Temperatur- und Feuchtigkeitsgrad unterhalten wird; nach dieser Zeit ist die Farbe vollständig entwickelt. Man kann aber auch das Gespinnst oder Gewebe mit einem Gemisch klotzen oder bedrucken, welches aus einer Auflösung von weinsteinsaurem oder salzsaurem Anilin und mit Stärkekleister verdicktem chlorsaurem Kali besteht. Man nimmt z. B.:

Auflösung von saurem weinsteinsäuren oder holzsauren Anilin, welche 1 Pfd. Anilin enthält	3 Pfund.
Stärke oder Mehlkleister	60 „
Chlorsaures Kali	1 „

Das Letztere muss in dem noch heißen Stärkekleister aufgelöst und die Auflösung des sauren Anilinsalzes demselben nach dem Erkalten zugesetzt werden.

Die Umwandlung des grünen Farbstoffes in den blauen geschieht in der Weise, dass man die Waare in einer schwachen Auflösung von Aetznatron oder von Seife kocht, z. B. 2 Loth Aetznatron auf 10 Pfund Wasser, oder 8 Loth Marseiller Seife auf 10 Pfund Wasser. Statt dessen kann man auch die Waare

durch eine Auflösung von 2 Loth zweifach chromsauren Kalis in 10 Pfund Wasser passiren. Die in angegebener Weise erzeugten Farben bedürfen keiner eiweissartigen oder sonstigen Beize, damit sie an dem Gespinnst oder Gewebe haften bleiben.

Das Anilinsalz kann durch ein Salz der analogen Basen wie Toluidin, Xylidin, Cumidin ersetzt werden, welche aber keine so schönen Farben liefern.

Das Material, welches zu allen den bisher angeführten blauen Farbstoffen dient, ist das Anilin. Dieses wird, wie bekannt, in dem Steinkohlentheer von einer anderen Base, dem Chinolin oder Leukolin begleitet, welches ebensowohl fähig ist, Farbstoffe zu bilden, die an Schönheit und Intensität nur den prachtvollen Anilinfarben an die Seite gestellt werden können. Bevor noch an eine fabrikmässige Darstellung der blauen Farbstoffe des Anilins gedacht wurde, veröffentlichte Williams ein Verfahren zur Darstellung eines purpurblauen und rein blauen Farbstoffes aus dem Chinolin, welches sehr bald zu ausgedehnter Anwendung gelangte.

Leider ist die fernere Verwendung des Chinolinblaus durch seine grosse Unächtheit sehr in Frage gestellt, obwohl man bemüht ist, ein Mittel zu finden, die damit gefärbten Stoffe unzerstörbar gegen Licht und Luft zu machen; in Seifenbädern nimmt die Farbe an Schönheit zu.

Der Gehalt an Chinolin ist im Theer ein so geringer, dass wohl mit Sicherheit anzunehmen ist, derselbe habe zur Darstellung jener Base noch keine Verwendung gefunden. Ein sehr passendes Material bieten hingegen die Abfallproducte der Chinirfabrikation, das Cinchonin und Chinoidin, welche sich mit Leichtigkeit in Chinolin verwandeln lassen und auch in reichlicher Menge vorhanden sind.

Das in den Chininfabriken in grossen Quantitäten sich sammelnde, bisher unverwerthbare Cinchonin wird mit einem Ueberschuss von kaustischem Kali oder Natron innig gemischt und in einer eisernen Blase, wie sie zur Rectification der Mineralöle überhaupt angewendet wird, destillirt. Da das Chinolin einen hohen Siedepunkt besitzt, so ist auch eine ziemlich starke

Hitze erforderlich, um dasselbe zu verflüchtigen, weshalb sich eine Destillation mit Dampf als zweckmässig empfiehlt. Das Cinchonin liefert ca. 65 Procent rohes Chinolin, welches ausser dieser Basis Lepidin, Kryptidin und noch andere mit Chinolin homologe Verbindungen, ausserdem aber Pyrrol und mehrere mit der Pyridenreihe isomere Basen enthält; das überdestillirte Wasser enthält Ammoniak und die löslicheren Basen der letzteren Art.

Zur Reinigung wird das Chinolin einer zweiten Destillation unterworfen. *) Die Erzeugung des blauen Farbstoffes geschieht durch Einwirkung von Amylverbindungen auf das Chinolin, wozu das Jodamyl, **) Chloramyl oder auch das schwefelsaure Amyloxyd Verwendung finden können. Die fabrikmässige Darstellung dieser Körper ist bei genügender Vorsicht nicht schwierig, obwohl etwas umständlich. Man gewinnt das Jodamyl aus Fuselöl, dem Amylalkohol, Jod und Phosphor durch folgende Behandlung:

In eine tubulirte Glasretorte kommen 10 Theile gereinigtes Fuselöl und 2,4 Th. Phosphor; in ein darüber befindliches Gefäss 6,28 Th. desselben Fuselöls und 48,8 Th. Jod. Die Retorte steht in einem Sandbade, unter welchem sich die Flamme befindet. Ist der Phosphor geschmolzen, so wird durch ein Rohr aus dem oberen Gefässe die darin enthaltene Auflösung von Jod in Fuselöl, durch ein zweites Rohr in die Retorte geblasen, wo augenblicklich Jodamyl gebildet wird, welches sich mit Fuselöl verflüchtigt und in der Vorlage verdichtet. Da sich im oberen Gefässe gleich Anfangs nicht alles Jod auflöst, so wird das Destillat aus der Vorlage so lange in das Gefäss zurückgegossen, bis das Jod verschwunden ist und die dunkelbraune Jodauflösung, welche immer wieder in die Retorte geblasen wird, sich daselbst in Berührung mit dem Phosphor entfärbt hat, worauf die gesamte Flüssigkeit nach der Vorlage abdestillirt wird. Es bedarf nur noch einer Rectification

*) Alles Destillat, welches bei dieser Rectification, von 216 bis 226° C. an bis zu dem höchsten Grade des Quecksilberthermometers hinauf, übergeht, ist zur Darstellung der Farbstoffe verwendbar.

**) Das Jod kann auf leichte Weise wieder gewonnen werden.

des Jodamyls, um es rein genug für die Darstellung des blauen Farbstoffs zu erhalten.

Man kann durch Einwirkung des Jodamyls auf Chinolin zwei in der Nüance wesentlich verschiedene Farbstoffe darstellen, einen purpur- oder veilchenblauen und einen mehr blauen, kornblauen; beide haben aber die Eigenschaft, bei künstlichem Lichte schön violet zu erscheinen. Die Darstellung dieser Farbstoffe ist nach dem Verfahren von Williams folgende: Um den purpurblauen Farbstoff zu erhalten, kocht man 1 Gewichtstheil Chinolin 10 Minuten lang mit $\frac{1}{2}$ Theil Jodamyl. Die Anfangs strohfarbene Mischung wird dabei dunkel röthlich-braun und geseht beim Erkalten zu einer Masse von Krystallen. Diese Operation kann in einem Glaskolben vorgenommen werden, welcher aber mit einer Kühlvorrichtung in der Weise versehen sein muss, dass das sich verflüchtigende Jodamyl immer wieder condensirt wird und in die Mischung zurückfließt. Obiges Product der Reaction wird nun 10 Minuten lang mit etwa 6 Theilen Wasser in einem offenen Gefäss, am besten eine Porzellanschale gekocht, worauf man, nachdem die Lösung erfolgt ist, durch Papier filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit wird in einem emaillirten eisernen Kessel über schwachem Feuer gelinde gekocht und nach und nach mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt.

Das Kochen kann mit Vortheil eine Stunde lang fortgesetzt werden, indem man das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit durch schwache Ammoniaklösung ersetzt, die man der Flüssigkeit hinzufügt; diese Ammoniaklösung bereitet man aus gleichen Volumen Ammoniak von 0,880 specifischem Gewicht und destillirtem Wasser. Nachdem das Kochen eine Stunde lang gedauert hat, lässt man die Flüssigkeit erkalten, wobei der Farbstoff sich fast vollständig niederschlägt, so dass die Flüssigkeit fast farblos wird. Indem man letztere ausgiesst (am besten durch ein Filter, um Theile des Farbstoffes, die mit fortgerissen werden, festzuhalten), bleibt in dem Kessel eine Masse von harzartigem Ansehen zurück, welche sich in Alkohol leicht auflöst und dabei eine Flüssigkeit von reicher, purpurblauer Farbe bildet. Diese Flüssigkeit wird filtrirt und bildet den verkäuflichen Farbstoff, als soge-

nannten Liqueur, welcher, wenn die angewendeten Materialien von genügender Reinheit waren, sofort zum Färben, ohne weitere Vorbereitung benutzt werden kann.

Zur Darstellung des kornblauen Farbstoffes muss das eben angeführte Verfahren modificirt werden.

Die filtrirte wässrige Lösung von jodwasserstoffsaurem Amyl-Chinolin wird wie zuvor zum Kochen erhitzt, aber statt mit Ammoniak, mit einer Lösung von kaustischem Kali versetzt, welche etwa $\frac{1}{5}$ ihres Gewichts festes Kali enthält. Die Kalilösung wird nach und nach portionenweise eingegossen, bis $\frac{3}{4}$ so viel Kali, als dem in dem angewendeten Jodamyl enthaltenen Jod äquivalent ist, zugefügt wurde. Die Flüssigkeit wird nach $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen zur Abscheidung des harzigen Farbstoffes filtrirt. Das Product ist ein prächtiges Blau, welches kaum in's Röthliche sticht.

Indem man der filtrirten Flüssigkeit, während dieselbe gelinde kocht, das letzte Viertel des Kali's hinzufügt, wird eine schwarze Masse niedergeschlagen, welche alles Roth enthält und sonst dem Blau beigemischt geblieben wäre. Diese Masse löst sich leicht in Alkohol und bildet damit eine Flüssigkeit von prächtiger Purpurfarbe, wobei aber ein Ueberschuss von Roth ist. Die alkoholische Lösung lässt beim Filtriren eine dunkle Masse zurück, welche sich in Benzin zu einer schönen smaragdgrünen Flüssigkeit auflöst. Dieser grüne Farbstoff ist nicht immer leicht zu erhalten, der blaue und purpurne jedoch leicht darzustellen. Was die Ausbeute anbelangt, so geben je 1 Theil Chinolin und $1\frac{1}{2}$ Theile Jodamyl 23 Theile blaue Farbe, welche 4 Procent festen Farbstoff enthält.

Bevor das Chinolinblau in den Handel gelangte, war es nicht gelungen, obwohl eine Menge Methoden bereits gefunden waren, einen blauen Farbstoff aus dem Anilin zu erzeugen, welcher durch seine Schönheit und Lebhaftigkeit die bisher bekannten, namentlich das Kaliblau übertroffen hätte. Die bedeutende Aufnahme, welche das Chinolinblau fand, gab von Neuem den Anstoss zur Darstellung gleich schöner blauer Farbstoffe, welche die bedeutende Unsolidität des ersteren nicht theilten. Die dahinzielenden Versuche wurden auch mit dem besten Erfolge gekrönt und

es gelang Persoz, de Luynes und Salvétat aus dem Anilin einen blauen Farbstoff darzustellen, welchen sie Bleu de Paris nannten und der hinsichtlich der Schönheit dem Chinolinblau an die Seite gestellt werden kann, hinsichtlich der Solidität aber zu den ächtesten Farben zu rechnen ist. Die Bildung dieses Farbstoffes ist eine höchst eigenthümliche und gehört zu den interessantesten Farbenreactionen, welche das Anilin zu bilden im Stande ist.

Bleu de Paris.

(Anilinblau.)

Lässt man nämlich, wie bekannt, das wasserfreie Zinnchlorid, den sogenannten Spiritus fumans Libavii auf Anilin einwirken, so erhält man das Fuchsin, den schönen rothen Anilinfarbstoff. Diese Operation geschieht in einer Glasretorte bei mässiger Temperatur und in wenigen Stunden.

Nimmt man nun aber 8 Theile rohes Anilin und 4 Theile wasserfreies Zinnchlorid, giebt die Mischung beider Substanzen in ein vollständig geschlossenes Gefäss und erhitzt dieselbe anhaltend 30 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 170 und 180° C., so bildet sich der blaue Farbstoff, das Bleu de Paris.

Die Darstellung dieses Farbstoffes geschieht bis jetzt in zugeschmolzenen Glasröhren, welche in eisernen Hülzen eingeschlossen sind und sich in einem Oelbade befinden. Man kann während der Operation den Uebergang der Farben von Braun, Roth, Grün und Blau beobachten. Wenn man die Röhre, worin die Reaction bewerkstelligt wurde, zerbricht, so erhält man daraus eine schwärzliche klebrige Masse, aus welcher durch kochendes Wasser die blaue Substanz ausgezogen wird; man filtrirt die Flüssigkeit, fällt durch Chlornatrium den blauen Farbstoff aus, filtrirt denselben von der mehr oder weniger grünlichen Flüssigkeit ab, löst ihn wieder in Wasser und fällt ihn wiederholt mit Chlornatrium aus, um ihn von der grünen Materie vollständig zu trennen. Endlich schlägt man ihn aus seiner Lösung durch einige Tropfen Salzsäure nieder, bringt die blauen Flocken auf ein Filter und wäscht sie erst mit salzsäurehaltigem, später mit rei-

nem Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit anfängt sich blau zu färben.

Löst man die Substanz in warmem Alkohol, so scheidet sie sich beim Abkühlen in Form überaus zarter und prächtig blauer Nadeln, ähnlich dem schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniak, ab. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz und zersetzt sich unter Ausstossung violetter Dämpfe; sie ist löslich in Wasser, Alkohol, Holzgeist, Essigsäure, unlöslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. Mit Schwefelsäure giebt sie eine rothbraune Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser schön blau wird; eine Mischung von Schwefelsäure und Alkohol löst sie mit blauer Farbe auf, welche selbst beim Kochen sich nicht verändert. Der blaue Farbstoff wird von Salpetersäure unter Braunfärbung angegriffen, von Chlor zersetzt, von schwefliger Säure dagegen weder in der Kälte noch in der Wärme verändert, während Chromsäure ihn aus seiner wässrigen Lösung ausscheidet, aber ihn ebenfalls nicht zersetzt; Säuren, Alkalien und Salze, wie saures chromsaures Kali, phosphorsaures Natron, Chlorcalcium etc. fällen ihn aus seiner wässrigen Lösung. Das Bleu de Paris ist ein Farbstoff, mit dem man unmittelbar alle möglichen Abstufungen von Blau färben kann und übertrifft an Schönheit das Berliner Blau und Bleu de France.

Es ist einleuchtend, dass eine Darstellung grosser Quantitäten dieses blauen Farbstoffes in der Weise, wie es Persoz angiebt, mittelst zugeschmolzener Glasröhren unausführbar ist. Da die Bildung des Blauen und die Reinigung desselben indessen genau nach dem veröffentlichten Verfahren ausführbar ist, so handelt es sich bei einer fabrikmässigen Darstellung nur um zweckmässige Construction passender Apparate. Die Erfindung des Bleu de Paris gehört aber noch so sehr der Gegenwart an, dass es in der Natur der Sache liegt, wenn an diesem Orte keine weiteren Mittheilungen darüber gemacht werden können, da die darauf hinzielenden Versuche des Verfassers zwar mit günstigem Erfolge gekrönt, aber noch nicht zum Abschluss gediehen sind.

Die anderen Methoden, welche zur Darstellung des Anilinblauen im Grossen, namentlich in Frankreich, Anwendung finden, bilden noch Fabrikgeheimnisse, deren Veröffentlichung aus diesem Grunde unmöglich ist.

Mit dem Bleu de Paris sind die künstlichen Theerfarbstoffe, welche eine erfolgreiche Anwendung im Grossen bisher gefunden haben, beendet. Nichtsdestoweniger sind sowohl das Anilin, wie namentlich das Naphtalin und das Kreosot zu anderen, noch nicht erwähnten Farbenbildungen befähigt, deren Mittheilung der Vollständigkeit wegen hier noch als Anhang folgen soll, umsomehr, als diese Farbenbildungen vielleicht in kurzer Zeit eine bemerkenswerthe Rolle in der Industrie spielen dürften. So muss zunächst das

Bleu de Mülhouse (Anilinblau)

Erwähnung finden, welches von Schäfer und Grosrenaud in Mülhausen entdeckt wurde.

Dasselbe wird erhalten, wenn man 70 Gewichtstheile krystallisirten Borax in 700 Cc. Wasser auflöst, darin 17,5 Gewichtstheile weissen Schellack, welcher sich mit Leichtigkeit löst und das Ganze eine Stunde kochen lässt. Alsdann setzt man 3 Gewichtstheile Rosein zu und lässt wiederum eine Stunde kochen. Es bildet sich dabei ein blaues Harz, welches aus einer Verbindung von Schellack mit dem blauen Farbstoff besteht. Letzterer ist noch keiner Anwendung fähig, da er sich zwar in kochendem Alkohol und Holzgeist löst, sowie auch in Carbolsäure in der Kälte, jedoch sehr veränderlich und namentlich auf der Faser nicht zu fixiren ist. Endlich muss noch

6. der braunen Farbstoffe

vorübergehend Erwähnung geschehen. Keiner von den braunen Farbstoffen des Steinkohlentheers hat bis jetzt eine technische Verwendung gefunden, hauptsächlich deswegen, weil dieselben von so geringer Intensität sind, dass sie nicht mit den bereits vorhandenen billigen Pigmenten concurriren können; auch ist es in den meisten Fällen noch nicht gelungen, dieselben in hinreichender Reinheit darzustellen. Dieselben bilden meistens begleitende Verunreinigungen der anderen Farbstoffe, wie namentlich bei dem Anilinviolet. Eine grössere Bedeutung erlangt vielleicht das Naphtalinbraun. Das Naphtalin, von dem schon früher die Rede gewesen, ein Körper, für welchen man

fast noch gar keine Verwendung bisher kannte, und der bei seinem reichen Vorkommen eine ziemlich werthlose Substanz ist, giebt mit verschiedenen Agentien behandelt eine unabsehbare Menge von Farbenreactionen, bei welchen hauptsächlich Braun, Roth, Blau und Violett vertreten sind.

Wie bereits früher bemerkt, bildet das Benzol durch Behandlung mit Salpetersäure das Nitrobenzol und dieses durch reducirende Substanzen das Anilin. Das Naphtalin verhält sich ganz analog, indem es ebenfalls Nitroverbindungen, wie das Nitronaphtalin, Binitronaphtalin etc. eingeht und aus diesen eine Base, das Naphtylamin, dargestellt werden kann, welche mit Säuren Salze zu bilden fähig ist. Zur Darstellung des braunen Farbstoffes dient das salzsaure Naphtylamin, welches in einfacher Weise nach der Methode von Roussin darstellbar ist.

Man giebt in einen Glaskolben 6 Kilogramm käufliche Salzsäure, 1 Kilogramm Nitronaphtalin und setzt soviel granulirtes Zinn zu, dass es bis an die Oberfläche des Gemisches reicht; das Letztere darf nur die Hälfte des Kolbenraumes einnehmen. Man stellt diesen Kolben in ein Wasserbad und schüttelt ihn von Zeit zu Zeit. Es tritt bald eine starke Reaction ein; das Nitronaphtalin verschwindet und die Flüssigkeit wird wasserklar. Man decantirt alsdann dieselbe in eine Schaale von Steinzeug, welche 2 Kilogramm käufliche Salzsäure enthält, worin sie bald vollständig erstarrt, indem das salzsaure Naphtylamin krystallisirt. Wenn dieser Brei ganz abgekühlt ist, lässt man ihn auf einem Filter von starker Leinwand abtropfen und unterzieht ihn dann einer kräftigen Pressung. Um dieses Salz zu reinigen, braucht man es nur vollständig zu trocknen, dann in kochendem Wasser aufzulösen, der Lösung einige Tropfen Schwefelammonium zuzusetzen, um die letzten Spuren von Zinn zu fällen und die Flüssigkeit durch ein befeuchtetes Papierfilter zu filtriren, auf welchem ein wenig theerige röthliche Substanz zurückbleibt. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt das salzsaure Naphtylamin. Man lässt es abtropfen, presst es aus und trocknet es in einem auf 100° C. geheiztem Raum. Das salzsaure Naphtylamin sublimirt sich leicht, nach Art der Benzoë-

säure oder des Salmiaks. Es bildet dann glänzend weisse leichte Flocken, welche absolut rein sind.

Die Mutterlaugen der letzten Krystallisation des salzsauren Naphtylamins können zur Extraction des Naphtylamins selbst dienen oder wie sie sind, anderweitig verwerthet werden. Die bei der Darstellung des salzsauren Naphtylamins auszuführenden Operationen sind sehr einfach und leicht, so dass sich binnen wenigen Stunden mehrere Kilogramm davon darstellen lassen.

Die Darstellung des braunen Farbstoffes geschieht nun in folgender Weise:

Man vermischt zwei klare und farblose Lösungen, die eine von salzsaurem Naphtylamin, die andere von salpetrigsaurem Kali (welches man durch anhaltendes Schmelzen des Kalisalpeters bei Rothglühhitze erhält), so entsteht ein brauner Niederschlag, welcher in Wasser ganz unauflöslich ist. Derselbe wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, worauf er ein schönes dunkelbraunes Pulver bildet, welches sich sehr fein zu Farben verreiben und zu mannigfaltigen Zwecken anwenden lässt. Man kann aber auch das trockne Pulver mit Holzgeist oder Weingeist extrahiren und erhält alsdann eine zum Färben geeignete Auflösung des braunen Farbstoffes, welche sich jedoch nicht durch besondere Intensität auszeichnet.

Die Darstellung der Theerfarbstoffe hat einen so bedeutenden Umfang gewonnen, dass es ganz natürlich ist, wenn sich eine grosse Zahl der Chemiker gegenwärtig mit diesem Gegenstande ausschliesslich beschäftigt. Fast täglich bringen die wissenschaftlichen Journale Mittheilungen über neue Farben, bei denen namentlich das Naphtalin, sowie auch das Kreosot das Material bilden. Alle diese sind indessen bis zu diesem Augenblick noch von gar keiner praktischen Bedeutung und können daher füglicherweise hier übergangen werden.

Intensitätsbestimmung der Farbstoffe.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die analytische Chemie fast nirgends grössere Unvollkommenheiten bietet, als in der Werthbestimmung von Farbstoffen. Bei der Gewinnung der Anilinfarbstoffe ist aber eine technisch genaue Bestimmung der Intensität

derselben eine nicht zu umgehende Nothwendigkeit. Die Anilinfarben kommen in ungereinigtem, sowie gereinigtem Zustande, in fester, sowie in flüssiger Form in den Handel und es kann der Preis dieser Producte nur durch die Bestimmung des Farbstoffgehaltes festgestellt werden. Für den practischen Gebrauch ist es nicht nöthig, den absoluten Farbstoffgehalt des Pigmentes zu bestimmen, da bei einer vorhandenen Normalprobe eine relative analytische Bestimmung die gewünschten Resultate giebt. Der Verfasser bediente sich daher zu diesem Zwecke nachfolgenden Verfahrens, welches zwar keineswegs auf analytische Genauigkeit Anspruch machen kann, nichtsdestoweniger aber für den technischen Zweck genügend sichere Resultate liefert, wie dies auch eine längere Erfahrung bestätigt hat.

Das Verfahren wurde dem der Färberei selbst möglichst angepasst und gleichzeitig, um eine in den meisten Fällen nothwendige schnelle Ausführung zu ermöglichen, auf maassanalytische Principien zurückgeführt.

Die zur Untersuchung gelangenden rothen, violetten und blauen Theerfarbstoffe haben im unreinem Zustande Beimengungen, welche selbst in kochendem Wasser fast unlöslich sind, so dass der wässrige Auszug nur den reinen Farbstoff in Lösung erhält.

Es wird daher von der zu untersuchenden Substanz in einer kleinen Porzellanschale 1 Gramm abgewogen, mit 100 Cc. Wasser übergossen und ungefähr 5 Minuten gekocht. Hierauf filtrirt man noch heiss durch ein kleines Wollenpapierfilter in ein in Cubiccentimeter getheiltes Gefäss. Es bleibt dabei ein theerartiger, noch etwas Farbstoff enthaltender Rückstand in der Porzellanschale, welcher nochmals mit 50 Cc. Wasser übergossen, aufgeköcht und durch dasselbe Filter in dasselbe Gefäss filtrirt wird. Der Rückstand ist nun erschöpft. Das Filtrat lässt man erkalten, wobei sich der Farbstoff zum kleinen Theil ausscheidet, und ergänzt alsdann das Volumen der Flüssigkeit durch Zusatz von concentrirtem Holzgeist oder Alkohol bis auf genau 200 Cc.; dadurch geht auch der ausgeschiedene Farbstoff wieder in Lösung.

Inzwischen erwärmt man in einer zweiten Porzellanschale

200 Cc. Wasser bis auf 60° C. und setzt nun hierzu 10 Cc. der Farbstofflösung. Ist die Flüssigkeit auf 65° C. erwärmt, so erhält man dieselbe auf dieser Temperatur genau 5 Minuten lang. Inzwischen hat man an einem Maasse sechs Fuss Wollengarn abgemessen, wobei eine Anspannung des Fadens vermieden werden muss, das Garn zusammengelegt und an dem einen Ende mit einem kleinen Knoten versehen, hierauf genässt. Hat nun also die Farbflotte eine Temperatur von 65° C., so taucht man die eben beschriebene präparirte Wolle ein, indem man bei dem Moment des Eingehens die Zeit beachtet. Nach 5 Minuten langem Umziehen geht an diese kleine Quantität Wolle kein Farbstoff mehr heran, und es hat sich eine Nuance von bestimmter Intensität gebildet. Die Wolle wird in kaltem Wasser gespült, getrocknet und kann mit einer Normalschattirung verglichen werden. Letztere besteht aus einer Menge ebenso behandelter Wollproben, welche mit je 5, 10, 15, 20 etc. Cc. gefärbt wurden.

Soll man nun Farbstoffe in flüssiger Form, die Auflösungen in Holzgeist, Alkohol etc. vergleichen, so nimmt man mit einer Pipette 2 Cc. heraus, lässt dieselben in einen graduirten Cylinder fließen, spült die Pipette mit etwas Holzgeist, falls dieser das Lösungsmittel bildete, nach, giebt dies ebenfalls in den Cylinder und ergänzt nun die Flüssigkeit mit Holzgeist auf 200 Cc. Das weitere Verfahren ist nun genau ebenso wie oben. Diese Methode kann natürlich nach den localen Verhältnissen modificirt werden. Farben, wie z. B. das Anilinblau, müssen beim Färben Zusätze einer Säure erhalten, die alsdann auch von bestimmter Stärke und Volumen genommen werden muss.

Sach-Register.

A.

Abfallproducte 206.
 Aethal 164.
 Aethalsäure 162.
 Aethylalkohol 164.
 Aethylen 164.
 Aethyl-Amyl 165.
 Aethyl-Butyl 165.
 Alaunerde 29.
 Albertkohle 52. 155.
 Albumin 216.
 Alizarin 58. 125.
 Alizarinsäure 25.
 Alkalien, als Abfallproducte 210.
 Alkohole, homologe Reihe der 164.
 Alleghany Kohlenfeld. 53.
 Alleghany Petroleum 158.
 Ameisensäure 162.
 Ammoniak 111. 208.
 Ammonik, schwefelsaures 209.
 Ammoniakwasser 208.
 Amyl 165.
 Amylalkohol 164. 269.
 Amylen 111. 164.
 Amyloxyd, schwefelsaures 269.
 Anilein 242. 255.
 Aniléine 224.
 Anilin 10. 58. 111. 113. 128. 130. 164.
 213.
 Anilinblau 259.
 Anilinbraun 274.
 Anilinfarben 213.
 Anilingrün 259.
 Anilinroth 218. 239.
 Anilinviolet 218. 224.

Anthracène 113. 126.
 Anthracit 17. 19.
 Anthranilsäure 130.
 Antimonige Säure 253.
 Antimonoxyd, salpeters. 254.
 Arsensäure 257. 258. 261.
 Asphalt 2. 51. 155.
 Azalein 241. 247.
 Azurin 267.

B.

Backkohle 16. 17.
 Baggertorf 46. 47.
 Barbados Petroleum 158.
 Bariumsuperoxyd 266.
 Barry's Verfahren 187.
 Basen, homologe Reihen derselben 164.
 Behandlung der rohen Oele 195.
 Bensäure 162.
 Benzidam 130.
 Benzin, syn. Benzol.
 Benzoëharz 223.
 Benzoën 122.
 Benzol 7. 12. 25. 111. 118. 213.
 Bergtorf 46. 47.
 Bittermandelöl, künstliches 121.
 Bittersäure 222.
 Bitumen 2. 12. 50. 51. 52. 155.
 156. 192.
 Blätterkohle 35. 36.
 Blätterschiefer 43.
 Blätterschiefer, rheinischer 42.
 Blättertorf 46.
 Blasen 93.
 Bleioxyd, salpetersaures 253.

Bleisuperoxyd 238. 252.
 Bleu de Mülhouse 274.
 Bleu de Paris 272.
 Blutlaugensalz 236.
 Boghead-Kohle 21.
 Boghead-Kohle, Analysen derselben 24.
 Boghead-Parrot-Cannel-coal 21.
 Botanybay-Harz 223.
 Brandharze 112.
 Brancrost's Verfahren 187.
 Brandschiefer 22. 41.
 Braune Farbstoffe 274.
 Braunkohle, erdige 29.
 do. gemeine 28.
 do. holzförmige 28.
 do. sächsische 34. 40.
 do. schiefrige 28.
 Braunkohlen 12. 26.
 Braunkohlen, österreichische 38.
 Braunkohlenanalysen 30.
 Braunkohlendestillation, trockne 138.
 Braunkohlentheer 27. 35.
 Broomann's Verfahren der Celreinigung 185.
 Brunolsäure 113. 131.
 Buttersäure 162.
 Butyl 165.
 Butylalkohol 164.
 Butyl-Amyl 165.
 Butylen 110. 164.

C.

Caking coal 16.
 Candle coal 16.
 Cannelkohlen 12. 16. 17. 23.
 Caprinsäure 162.
 Capronsäure 162.
 Caprylsäure 162.
 Carbolsäure 12. 111. 127. 210.
 Cautschuck 170.
 Casein 216.
 Cedriret 108.
 Charbon-roux 22.
 Charmotteretorte 67.
 Cherry coal 16. 19.
 Chinoidin 268.
 Chinolëin 135.
 Chinolin 111. 132. 135. 268.

Chinolinblau 270.
 Chlor 235. 261.
 Chloramyl 269.
 Chlorammonium 209.
 Chlorclayl 218.
 Chlorige Säure 260.
 Chlorkalk 232. 266.
 Chlorkohlenstoff, zweifach 219. 243.
 Chopapote 156.
 Chrysen 110. 126.
 Cinchonin 268.
 Cocinsäure 162.
 Condensatoren 90. 193.
 Conglomerate 36. 38.
 Crude-naphta 114.
 Cumidin 164.
 Cumol 111. 123.
 Cumylwasserstoff 123.
 Cyan 111.
 Cyankalium 223.
 Cyanol 113.
 Cymen 123.
 Cymidin 164.
 Cymen 123.
 Cymol 111. 123.
 Cymylwasserstoff 123.

D.

Dead-oil 115.
 D-Retorten 65.
 Destillationsgebäude 191.
 Destillation mit Wasserdampf 195.
 do. mit überhitztem Wasserdampf 196.
 do. continuirliche 199.
 do. trockne 9.
 Dinitrocumol 123.
 Dinitrotoluol 58. 122.
 Dracyl 122.

E.

Eisenchlorid 264.
 Elayl 111. 168.
 Elaylchlorid 168.
 Emeraldin 267.
 Erdharz 48.
 Erdwachs 106.
 Essigsäure 113. 162. 208.
 Etagenöfen 71.
 Eupion 12. 103. 105.

F.

- Farbstoffe, rothe 239.
 do. violette 224.
 do. künstliche 213. 221.
 do. substantive 214.
 do. adjective 214.
 do. gelbe 222.

- Fasertorf 46.
 Fettsäuren 162.
 Feuerung 82.
 Fleckwasser 117.
 Fleischräuchern 129.
 Fuchsin 241.
 Fuselöl 164. 269.

G.

- Gase 207.
 Gasöl 153.
 Gelber Theerfarbstoff 222.
 Gelbes Harz 223.
 Genesseeöl 53.
 Gittergewölbe 82.
 Graphit 11.
 Grubengas 110. 168.

H.

- Haidetorf 45.
 Harmalin 236.
 Harz 48. 108.
 Harzgas 6.
 Hochmoore 45. 48.
 Homologe Verbindungen 162.
 Holzgas 5.
 Holzmoore 45.
 Holztorf 45. 46.
 Holzdestillation 100.
 Holzessig 101.
 Holzessigsäure 101.
 Holzgeist 102.
 Holz-Imprägnation 117.
 Holzsäure 101.
 Holztheer 103.
 Horizontalretorten 64. 76.
 Huile de Mirbane 121.
 Humuskohle 48.
 Humussäure 48.
 Hydrocarbür 139.

I.

- Imprägnirung 117.

- Indigobitter, künstliches 222.
 Indisin 224.
 Intensitätsbestimmungen 276.

J.

- Jodamyl 269.

K.

- Kali, chlorsaures 261. 267.
 do. isopurpursäures 223. 260. 266.
 do. rothes blausaures 265.
 do. salpetrigsaures 276.
 do. übermangansaures 231.
 do. zweifach chromsaures 227.
 Kapnomor 104.
 Kerosene 7. 8. 22. 50.
 Kirschenkohle 16.
 Klärung 194.
 Kleber 216.
 Knörpelkohle 28.
 Kohle, harte 16.
 Kohlen 192.
 Kohlengas 4. 5. 6. 11. 110. 111.
 Kohlenoxyd 110.
 Kohlenschiefer 22.
 Kohlensäure 110. 167.
 Kohlenstickstoffsäure 218. 222.
 Kohlenstoff 166.
 Kohlenwasserstoffe 9. 10. 167.
 Kohlenwasserstoffe, homologe 169.
 do. neutrale des Torfs 150.
 Koks 3. 208.
 Koksöfen 3. 83.
 Kreosot 12. 50. 103. 129. 210.
 Kresyloxydhydrat 129.
 Kühlschlangen 97.
 Kupferoxyd, salpetersaures 237.
 Kupferchlorid 237.
 Krystallin 130.

L.

- Leim 216.
 Leuchtgas 4. 5. 6. 11. 110. 111.
 Leukol 111. 132. 135. 268.
 Leukolin 135.
 Leskohlen 37.
 Licht, atmosphärisches 7. 119.
 Light-oil 114.
 Lignit 26. 28. 36.
 Luftkühlung 90.
 Lutidin 135.

M.

Mangansuperoxyd 236.
 Mansfield's Verfahren 176.
 Margarinsäure 162.
 Maschinentorf 47.
 Meiler 63.
 Mergelschiefer 41.
 Mergelschiefer, bituminöser 41.
 Meermore 45.
 Meertorf 45.
 Methylalkohol 164.
 Methylamin 10.
 Methylwasserstoff 110. 168.
 Mineralfett 6.
 Mineralnaphta 158.
 Mineralöl, homologe Reihen derselben 165.
 Mineralöle 139.
 Mineralölfabriken, Beschaffenheit derselben 191.
 Mineralwachs 6.
 Mirbane 121.
 Mischgefäße 98.
 Mordants, organische 215.
 Modeltorf 47.
 Moostorf 45.
 Müllkohle 28.
 Myristinsäure 162.

N.

Naphta 52. 58.
 Naphtalin 12. 25. 123.
 Naphtalinbraun 274.
 Naphtylamin, salzsaures 275.
 Newcastle Backkohle 19.
 Newcastle Cannelkohle 137.
 Nitrobenzin vergl. Nitrobenzol.
 Nitrobenzol 58. 121. 131. 213.
 Nitrochrysen 127.
 Nitrocumol 123.
 Nitropyren 127.
 Nitrotoluol 122.

O.

Odorin 155.
 Oel der Holländ. Chemiker 168.
 Oel von Baku 59.
 Oelbildendes Gas 110. 111. 168.
 Oele, ätherische 1. 161.
 Oele, fette 1.

Oelgas 6.
 Oenanthylsäure 162.
 Oleen 164.
 Ovale Retorten 65.
 Oxydationsmittel, Wirkung ders. auf Mineralöle 175.
 Ozokerit 106.

P.

Paraffin 6. 7. 12. 106. 110. 126.
 Paraffinöl 7. 12. 33. 111.
 Paranaftalin 110. 126.
 Papierkohle 42.
 Papiertorf 45.
 Parrotcoal 16.
 Parrotkohle 16. 19.
 Patente 8.
 Pech, schwarzes 103.
 do. 210.
 Pechkohle 16. 28.
 Pechtorf 46.
 Persisches Steinöl 59.
 Perubalsam 223.
 Petroleum 2. 8. 52. 155. 158.
 Petroleumöle, Reinigung ders. 203.
 Pflanzenöle 161.
 Phenol 25.
 Phenalkohol 127.
 Phénaméine 224.
 Phenol 127.
 Phenylamin 130.
 Phenyl-Ammoniak 130.
 Phenylsäure 127.
 Phenylige Säure 127. 132.
 Phenyl oxydhydrat 127.
 Photogen 33. 139.
 Phtalsäure 125.
 Picamar 104.
 Picolin 111. 135.
 Pikrinsäure 117. 128. 218. 222.
 Pikrinsalpetersäure 222.
 Pittacall 108.
 Posidonienschiefer 41.
 Präriegastein 56. 157.
 Presstorf 47.
 Propionsäure 162.
 Propylalkohol 164.
 Propylen 110. 111. 164.
 Proteinstoffe 216.
 Proto-Nitrobenzoen 130.
 Pseudolignite 35.

Purpurin 238.
 Pyren 110. 127.
 Pyrrol 113. 131.
 Pyroxanthin 108.

Q.

Quecksilberoxyd, salpeters. 247.
 Quecksilberoxydul, salpetersaures
 bas. 247.
 do. do. neutrales 248.
 Quecksilbersalze 247.
 Quecksilbersublimat 243.

R.

Rangoonnaphta 52. 58.
 Rasentorf 45. 46.
 Recipienten 194.
 Reinigung der Oele 172.
 Retorten 64. 193.
 do. continuirliche 68.
 do. rotirende 64. 79.
 Revolving Retorts 79.
 Rheinischer Blätterschiefer 42.
 Ricinostearinsäure 162.
 Rosein 241. 247.
 Rohrtorf 45.
 Röst- oder Rothkohle 22.
 Röhrencondensator 90.
 Rosolsäure 113. 131.

S.

Säuren, Wirkung derselben auf
 Mineralöle 173.
 Salicon 127.
 Salmiak 50. 209.
 Salpetersäure 220. 222. 255.
 Salpetersäure, Wirk. d. a. Mine-
 ralöle 174.
 Sandkohlen 17.
 Schachtöfen 86.
 Schellack, weisser 274.
 Schiefer, bituminöser 12. 41. 42.
 Schieferöl 6. 139.
 Schilftorf 45.
 Schmierkohle 33.
 Schmieröl 33. 153.
 Schweelkohle 33.
 Schweelöfen 63. 76. 86.
 Schwefelcyan 111.
 Schweflige Säure 112.
 Schwefelkohlenstoff 111. 112.

Schwefelsäure, als Abfallproduct
 209.
 Schwefelsäure, Wirkung ders. auf
 Mineralöle 173.
 Schwefelwasserstoffgas 110. 112.
 Selligue's Verfahren 175.
 Senecaöl 53.
 Sinterkohlen 17.
 Solaröl 33. 141.
 Steinkohlen, englische 19.
 do. belgische 20.
 do. französische 20.
 do. italienische 20.
 do. preussische 19.
 do. ungarische 20.
 Spiritus fumans Libavii 272.
 Spirol 127.
 Splint coal 16.
 Splintkohle 16. 19.
 Steinkohlen 3. 13.
 Steinkohlenasche 11. 19.
 Steinkohlenlager 13.
 Steinkohlendestillation 10. 109.
 Steinkohlentheer 7. 112.
 Steinkohlentheerfarben 213.
 Steinkohlentheeröl 115.
 Steinkohlentheeröl, leichtes 115.
 Steinölquellen 51.
 Steinöl von Amiano 58.
 Steinöl v. Baku 158.
 Steinöl, Bechelbronner 59.
 Stichtorf 47.
 Streichtorf 47.
 Stickstoff 112.
 Stückkohlen 37.
 Süd-Boghead-Kohle 25.
 Sulfocumolsäure 58.
 Sumpftorf 46.

T.

Tangtorf 45.
 Theer aus bituminös. Schiefer 4. 41.
 Theeröl, schweres 115.
 do. leichtes 115.
 Thermolampe 5.
 Tetrylen 110.
 Toluidin 58. 164.
 Toluol 111. 122.
 Tolylwasserstoff 122.
 Thon, bituminöser 21.
 Thonretorte 67.

Torbane-Hillekohle 21.
 Torf, alter 46.
 do. flüchtige Säure dess. 150.
 do. do. Basen dess. 150.
 do. französ. 76.
 do. russischer 50.
 do. schottischer 77.
 do. 44.
 Torfasphalt 154.
 Torfdestillation, irländische 143.
 do. trockne 6. 142.
 Torfgas 154.
 Torfgase 150.
 Torfkreosot 154.
 Torfmoore 44.
 Torfparaffin 154.
 Torfphotogen 151. 153.
 Torftheer 151.
 Trinitrophenilsäure 222.
 Trinitroxylol 58.
 Turfol 50. 151.
 Typentheorie 163.

V.

Valeriansäure 162.
 Verbrennung, vollkommene 9.
 do. unvollkommene 9.
 Verbrennungsprozess 9.
 Verkohltes Holz 36.
 Vertikalretorten 64. 75.

Violin 238.
 Vohl's Verfahren 181.

W.

Wachs 48.
 Wagenmann's Verfahren 178.
 Warren de la Rue's Verfahren 187.
 Wasserkühlung 90.
 Wasserstoff 110. 167.
 Weingeist 164.
 Welter's Bitter 117. 222.
 Wetter, schlagende 168.
 Wigan Cannelkohle 19.
 Wiesenmoore 45.
 Wismuthoxyd 254.
 Wurzelorf 46.

X.

Xanthoraea hastilis 223.
 Xylidin 164.
 Xylol 111. 122.
 Xylolwasserstoff 122.

Y.

Young's Verfahren 176.

Z.

Zinnchlorid, wasserfreies 220.
 242. 246. 272.
 Zinnoxid 254.

Druckfehler - Verzeichniss.

Seite 6 Zeile 10 von oben lies „company.“
 „ 14 „ 3 „ „ ist zu ergänzen „sowie des Waldenburger Reviers.“
 „ 15 u. 16 sind auch einige nichtdeutsche Provinzen der Vollständigkeit wegen
 angeführt.
 „ 21 Zeile 19 von oben lies „Steinölquellen.“
 „ 30 letzte Zeile lies „zur technischen Analyse der Braunkohlen.“
 „ 58 Zeile 11 v. u. lies „ $C_n H_n + 1$.“
 „ 97 Zeile 21 von oben lies „zur.“
 „ 97 Zeile 23 von oben ergänze „A. Inhalt der Blase, B. Helm, C. Dampfrohr,
 D. Ablasshahn für Pech, E. Rost, F. Flüssigkeitsmesser.“
 „ 106 Zeile 13 von oben lies „Arkansas.“
 „ 111 „ 10 „ „ „ „Toluol.“
 „ 119 „ 3 „ unten „ „Benzol- oder.“
 „ 130 „ 4 „ „ „ „Proto-Nitrobenzoen.“
 „ 131 „ 16 „ „ „ „Farbenreactionen.“
 „ 162 „ 7 „ „ „ „Margarinsäure.“
 „ 165 „ 10 „ oben „ „Butyl-Amyl.“
 „ 170 „ 5 „ „ „ „Die homologe Reihe von Kohlenwasserstoffen.“



Druck von E. Steinthal in Berlin.

127
 128
 129
 130
 131
 132
 133
 134
 135
 136
 137
 138
 139
 140
 141
 142
 143
 144
 145
 146
 147
 148
 149
 150
 151
 152
 153
 154
 155
 156
 157
 158
 159
 160
 161
 162
 163
 164
 165
 166
 167
 168
 169
 170
 171
 172
 173
 174
 175
 176
 177
 178
 179
 180
 181
 182
 183
 184
 185
 186
 187
 188
 189
 190
 191
 192
 193
 194
 195
 196
 197
 198
 199
 200

201
 202
 203
 204
 205
 206
 207
 208
 209
 210
 211
 212
 213
 214
 215
 216
 217
 218
 219
 220
 221
 222
 223
 224
 225
 226
 227
 228
 229
 230
 231
 232
 233
 234
 235
 236
 237
 238
 239
 240
 241
 242
 243
 244
 245
 246
 247
 248
 249
 250

Druckfehler-Verzeichniß.

106	Zeile 17	von oben	das	„Athenien“
111	„	„	„	„Tolstoi“
118	„	„	„	„Herbst 1887“
120	„	„	„	„Herrn Kirschner“
131	„	„	„	„Herrn Kirschner“
132	„	„	„	„Herrn Kirschner“
133	„	„	„	„Herrn Kirschner“
134	„	„	„	„Herrn Kirschner“
135	„	„	„	„Herrn Kirschner“
136	„	„	„	„Herrn Kirschner“
137	„	„	„	„Herrn Kirschner“
138	„	„	„	„Herrn Kirschner“
139	„	„	„	„Herrn Kirschner“
140	„	„	„	„Herrn Kirschner“
141	„	„	„	„Herrn Kirschner“
142	„	„	„	„Herrn Kirschner“
143	„	„	„	„Herrn Kirschner“
144	„	„	„	„Herrn Kirschner“
145	„	„	„	„Herrn Kirschner“
146	„	„	„	„Herrn Kirschner“
147	„	„	„	„Herrn Kirschner“
148	„	„	„	„Herrn Kirschner“
149	„	„	„	„Herrn Kirschner“
150	„	„	„	„Herrn Kirschner“
151	„	„	„	„Herrn Kirschner“
152	„	„	„	„Herrn Kirschner“
153	„	„	„	„Herrn Kirschner“
154	„	„	„	„Herrn Kirschner“
155	„	„	„	„Herrn Kirschner“
156	„	„	„	„Herrn Kirschner“
157	„	„	„	„Herrn Kirschner“
158	„	„	„	„Herrn Kirschner“
159	„	„	„	„Herrn Kirschner“
160	„	„	„	„Herrn Kirschner“
161	„	„	„	„Herrn Kirschner“
162	„	„	„	„Herrn Kirschner“
163	„	„	„	„Herrn Kirschner“
164	„	„	„	„Herrn Kirschner“
165	„	„	„	„Herrn Kirschner“
166	„	„	„	„Herrn Kirschner“
167	„	„	„	„Herrn Kirschner“
168	„	„	„	„Herrn Kirschner“
169	„	„	„	„Herrn Kirschner“
170	„	„	„	„Herrn Kirschner“
171	„	„	„	„Herrn Kirschner“
172	„	„	„	„Herrn Kirschner“
173	„	„	„	„Herrn Kirschner“
174	„	„	„	„Herrn Kirschner“
175	„	„	„	„Herrn Kirschner“
176	„	„	„	„Herrn Kirschner“
177	„	„	„	„Herrn Kirschner“
178	„	„	„	„Herrn Kirschner“
179	„	„	„	„Herrn Kirschner“
180	„	„	„	„Herrn Kirschner“
181	„	„	„	„Herrn Kirschner“
182	„	„	„	„Herrn Kirschner“
183	„	„	„	„Herrn Kirschner“
184	„	„	„	„Herrn Kirschner“
185	„	„	„	„Herrn Kirschner“
186	„	„	„	„Herrn Kirschner“
187	„	„	„	„Herrn Kirschner“
188	„	„	„	„Herrn Kirschner“
189	„	„	„	„Herrn Kirschner“
190	„	„	„	„Herrn Kirschner“
191	„	„	„	„Herrn Kirschner“
192	„	„	„	„Herrn Kirschner“
193	„	„	„	„Herrn Kirschner“
194	„	„	„	„Herrn Kirschner“
195	„	„	„	„Herrn Kirschner“
196	„	„	„	„Herrn Kirschner“
197	„	„	„	„Herrn Kirschner“
198	„	„	„	„Herrn Kirschner“
199	„	„	„	„Herrn Kirschner“
200	„	„	„	„Herrn Kirschner“



Zettler

Oppler, Theodor

Handbuch der Fabrikation mineralischer Oele aus Steinkohlen, Braunkohlen, Holz, Torf, Petroleum und anderen bituminösen Substanzen, sowie der Gewinnung von künstlichen Farbstoffen des Anilins u. verwandter Producte des Steinkohlentheers mit 16 in d. Text eingedr. Holzschnitten

Berlin 1862

Techn. 159 s

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10305373-7